



HAL
open science

Capteurs infrarouges de polluants aquatiques : synthèse, optimisation et qualification

Marion Baillieul

► **To cite this version:**

Marion Baillieul. Capteurs infrarouges de polluants aquatiques : synthèse, optimisation et qualification. Matériaux. Université de Rennes, 2018. Français. NNT : 2018REN1S060 . tel-02063341

HAL Id: tel-02063341

<https://theses.hal.science/tel-02063341>

Submitted on 11 Mar 2019

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière Molécules et Matériaux
Spécialité : *Sciences des Matériaux*

Par

Marion BAILLIEUL

**Capteurs infrarouges de polluants aquatiques : synthèse, optimisation
et qualification**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 13/11/18

Unité de recherche : ISCR / IFREMER

Rapporteurs avant soutenance : **Composition du Jury :**

Arnaud DESMEDT
Frédéric SMEKTALA

Directeur de recherche CNRS -
Université de Bordeaux
Professeur - Université de
Bourgogne

Bruno BUREAU
Président
Florent COLAS
Examineur
Karine MICHEL
Examinatrice
Virginie NAZABAL
Directrice de thèse
Emmanuel RINNERT
Co-directeur de thèse

Professeur – ISCR
Ingénieur de recherche - IFREMER
Ingénieur de recherche - BRGM
Directrice de recherche CNRS - ISCR
Chercheur - IFREMER

Remerciements

Je remercie l'Institut Français de Recherches pour l'Exploitation de la MER et le Bureau de Recherches Géologiques et Minières pour leur financement.



Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein des laboratoires Verres & Céramiques de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes dans un premier temps et Détection, Capteurs et Mesures du centre de Brest de l'IFREMER par la suite. Ainsi, je tiens à remercier Jean-Luc Adam, Xiang-Hua Zhang, Chantal Compère et Catherine Dreanno pour m'avoir permis de travailler dans ces laboratoires et pour leur accueil.

Je remercie les membres du jury ayant accepté d'évaluer mes travaux. Merci à Bruno Bureau d'avoir présidé le jury de cette thèse, merci à Arnaud Desmedt et Frédéric Smektala d'avoir accepté d'être les rapporteurs ainsi qu'à Karine Michel d'avoir examiné ces travaux. Je les remercie pour leurs remarques et leurs conseils.

J'adresse un immense merci à mes directeurs de thèse, Virginie Nazabal et Emmanuel Rinnert pour leur aide, leur soutien et leur gentillesse au cours de ces trois années. Pour leur patience également, il en fallait pour répondre à toutes mes questions. Merci Virginie d'avoir partagé ton bureau et ta bonne humeur avec moi, merci pour toutes les discussions scientifiques et non scientifiques. Merci Emmanuel pour tous tes allers-retours entre ton bureau et le mien, ton aide avec les commandes, ton optimisme (j'en ai presque autant que d'équilibre alors c'était bienvenu) et les diverses discussions également. Merci également Karine pour les prélèvements, ta gentillesse lors de mes passages à Orléans et tes conseils.

Je tiens à remercier les différentes personnes qui ont collaborés à ces travaux. Un grand merci à l'équipe du laboratoire FOTON à Lannion pour tout leur travail sur les guides et en particulier à Joël Charrier, Loïc Bodiou et Aldo Gutiérrez Arroyo. Merci à Petr Němec de l'Université de Pardubice et Emeline Baudet pour leurs mesures ellipsométriques. Je remercie également Julien Guyomarch, Camille Lacroix, Justine Receveur, Stéphane Le Floch et Ronan Jézéquel du CEDRE pour le temps qu'ils m'ont accordé et pour leur accueil. Je remercie Gilles Lerondel, Timothée Toury et leurs collègues de l'Université de Technologie de Troyes pour leur travail sur les nanostructures d'or. Ainsi que Gilles Renversez et Guillaume Demésy de l'Institut Fresnel de Marseille pour leurs nombreuses simulations sur les guides. Merci à tous les membres du projet ANR LOUISE pour leur sympathie lors des réunions et leur aide. Un grand merci à Ján Lančok, Jiří Bulíř, Michal Novotný et leurs collègues pour leur accueil, leur aide et leur convivialité lors de mon séjour à l'Institut de Physique de l'Académie Tchèque des Sciences de Prague.

Je remercie chaleureusement tous mes collègues de l'équipe Verres et Céramiques pour leur accueil et leur sympathie. Un grand merci à Thierry Pain pour tous ses montages, scellages,

conseils, discussions et cours de bad. Merci à Catherine, Johann, les deux Laurent, David, Bruno, Ronan, Jean, Jean-François, Odile, Michel, Albane, Thierry Jouan, Antoine, Christophe, Laure, Sébastien, Didier, Aline, Corinne et Adeline pour leur aide précieuse et leur bonne compagnie tout au long de mon séjour à l'ISCR. Merci aux anciens doctorants et post-doctorants pour leurs nombreux conseils : Emeline, Marion (pour les discussions dadas aussi), Florent, Solenn, Céline, Nora, Antoine, Radwann, Claudia, Julien, Elie, Baptiste, Guillaume, Giuseppe, Yimin et Yanghay. Merci aux doctorants de ma génération d'avoir partagé les petites galères, les erreurs de débutants et avec lesquels ce fut un plaisir d'organiser des pots et bonne chance aux prochains : Alex, Anna, Bhuvanesh, Tomás, Marcello, Shuo, Yiming, Enora, Geoffrey, Alicia, Jakub et les petits jeunes. Merci à vous pour la bonne humeur générale dans les labos, les couloirs, dans la salle café, le midi, le soir, autour d'une pizza ou d'une raclette (accompagnée d'eau, uniquement, toujours).

Un très grand merci à mes collègues brestois pour leur aide au quotidien et leur sympathie. Merci à mes super collègues de bureau Caro et Flo. Merci pour votre constante gentillesse et votre soutien quand je me résumais à une boule de stress. Merci Caro de m'avoir sortie de mes galères informatiques et merci Flo de les avoir partagées ;) merci également pour les footing du midi, c'était une bonne soupape. Merci Florent pour tes explications concernant la plasmonique, tes relectures et ton humour. Merci Florence et Sophie pour les conversations et la bonne humeur communicative au bad (à défaut de beaucoup se dépenser, on aura bien ri). Merci à Justine et Nolwenn pour leur aide au labo (je serais sûrement encore en train de chercher du matériel sans vous), les bons moments au déjeuner et votre gentillesse. Merci Lylian d'avoir partagé le spin-coater et permis d'emprunter le microscope, d'avoir écouté la longue histoire de « l'E/Pco qui ne se dissolvait pas car en fait, ça n'en était pas » et d'en avoir ri avec moi. Merci Morgan pour ton super support optique, pour team viewer, pour avoir sauvé le microscope infrarouge et pour ta bonne humeur. Merci Maria pour les discussions au Raman ou devant ton endroit préféré et pour ta gentillesse à toute épreuve. Merci Christian pour ton aide, ta gentillesse et tes idées de lecture. Merci Kada, Catherine, Emmanuelle et Joëlle pour votre aide tout au long de mon séjour. Merci également aux collègues « du bout du couloir » pour leur accueil, leur sympathie et leur bonne compagnie quand j'arrêtais de faire l'ours et sortais de ma tanière.

Merci à Anita Lucas-Girot de m'avoir permis d'encadrer des TP avec elle et de l'avoir fait avec le sourire à chaque fois.

Parce que le mérite de m'avoir supporté ne revient pas qu'aux collègues ; merci aux amis (Valérie, Sophiane, les prépeux, les anciens et les nouveaux 'briochains') pour m'avoir offert de sympathiques parenthèses et merci à mon super ex-coloc Baptiste pour sa maîtrise de la découpe du pamplemousse, ses petits plats et sa joie de vivre (In the clay? Or the mud?). Merci également à mes parents qui m'ont soutenue avant, pendant et après. La chieuse que je suis a bien de la chance de vous avoir. Merci à ma sœur préférée (elle se reconnaîtra, n'est-ce pas Dori ?) d'être elle et d'être là. Si je ne gagne pas aux jeux à gratter, c'est parce que j'ai tiré le gros lot à la naissance avec cette famille, scientifiquement prouvé. Enorme merci à Coco pour le soutien informatique et général, pour les balades, les vacances, les rires... Que tu aies réussi à me supporter jusqu'au bout restera le plus grand mystère de cette thèse. Merci enfin à Hugo d'être resté en bonne santé au cours de ces trois ans, ça valait bien quelques carottes !

Que ceux dont j'ai omis le nom veuillent bien me pardonner ...

Table des matières

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1 Evaluation de la pollution des eaux

Introduction	3
1. La pollution des eaux.....	3
1.1 Les différentes sources de pollution.....	3
1.1.1 Pollution des eaux souterraines.....	3
1.1.2 Pollution des eaux marines.....	4
1.2 Les molécules à détecter	4
1.2.1 Dans les eaux souterraines	4
1.2.2 Dans les eaux marines	5
1.2.3 Les molécules ciblées dans cette étude.....	5
1.3 Les normes environnementales.....	8
1.3.1 La loi de 1964 :.....	9
1.3.2 La loi du 3 janvier 1992 :.....	9
1.3.3 La loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) de 2006 :.....	9
1.3.4 La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 :	9
1.3.5 Les lois Grenelle de 2009 et 2010 :	10
2. Les techniques de détection actuelles.....	11
2.1 Méthodes d'analyse par prélèvements	11
2.1.1 L'extraction.....	12
2.1.2 La détection par UV-Vis ou par fluorescence.....	12
2.1.3 La chromatographie en phase liquide.....	13
2.1.4 La chromatographie en phase gazeuse.....	13
2.2 Méthodes d'analyse en continu	14
2.2.1 Analyseurs en ligne.....	15
2.2.2 Capteurs in situ	16
3. Capteurs optiques	17
3.1 Méthodes réfractométriques	18
3.1.1 L'Ellipsométrie	18
3.1.2 L'Interférométrie	19
3.1.3 La résonance plasmonique de surface.....	20

3.2	Méthodes spectroscopiques	21
3.2.1	La spectroscopie par luminescence	21
3.2.2	La spectroscopie infrarouge	22
3.2.3	La spectroscopie de diffusion Raman	23
3.2.4	Les spectroscopies par ondes évanescentes.....	24
4.	Optique intégrée pour le MIR.....	26
4.1	Sources lumineuses	27
4.2	Guides d'ondes et transducteurs.....	29
4.2.1	Première génération : les éléments de réflexion interne	30
4.2.2	Deuxième génération : les fibres optiques	31
4.2.3	Troisième génération : les guides d'onde MIR pour l'optique intégrée	32
4.3	Photodétecteurs.....	35
	Conclusion.....	36
	Références bibliographiques	37

Chapitre 2 Fabrication des capteurs optiques

	Introduction	42
1.	Sélection du matériau	42
1.1	Les verres de chalcogénures.....	43
1.2	Synthèse de verres	46
1.3	Caractérisations des verres massifs.....	49
1.3.1	Caractérisation par DRX.....	49
1.3.2	Analyse de la composition	49
1.3.3	Mesure de la température de transition vitreuse.....	50
1.3.4	Mesure de la densité	52
1.3.5	Caractérisations optiques	52
1.3.6	Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman	53
2.	Obtention d'un guide d'onde	57
2.1	Dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique	58
2.1.1	Principe de la pulvérisation cathodique.....	59
2.1.2	Dispositif utilisé	61
2.1.3	Dépôt des couches minces	62
2.2	Caractérisations des couches minces	62
2.2.1	Analyse de la composition	62

2.2.2	Caractérisations par AFM et MEB	64
2.2.3	Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman	66
2.2.4	Caractérisations optiques	69
2.3	Réalisation de structures planaires.....	72
2.3.1	Choix de la paire de compositions la plus adaptée	72
2.3.2	Caractérisations des structures planaires	73
2.4	Gravure des structures planaires.....	75
2.4.1	Détermination du design du guide	76
2.4.2	Photolithographie	80
2.4.3	Gravure physique de la couche guidante.....	81
3.	Caractérisation du guide d'onde	82
3.1	Caractérisations MEB et AFM	82
3.2	Injection dans le MIR et mesure des pertes optiques.....	83
3.2.1	Les éléments du banc optique MIR.....	83
3.2.2	Les tests d'injections dans les guides d'ondes rubans	85
	Conclusion.....	85
	Références bibliographiques	87

Chapitre 3 Fonctionnalisation par un polymère

	Introduction	90
1.	Intérêt d'un polymère	90
1.1	Problématique de détection IR en milieu aqueux	90
1.2	Choix des polymères.....	91
1.2.1	Critères de sélection	91
1.2.2	Polyisobutylène	95
1.2.3	Copolymère d'éthylène/propylène.....	96
1.3	Dépôt des polymères.....	97
2.	Mesures IR en présence de polymère	102
2.1	Utilisation de prismes ZnSe	102
2.2	Optimisation de l'épaisseur des polymères.....	103
2.3	Application aux guides d'ondes	105
3.	Comportement des polymères.....	106
3.1	Atténuation du signal de l'eau.....	106
3.2	Vieillessement en milieux aqueux	108

3.3	Affinité des polymères avec les BTX	112
3.3.1	Extraction par sorption dans l'espace de tête (méthode dite Head-Space).....	112
3.3.2	Mesures	113
3.3.3	Résultats	114
	Conclusion.....	114
	Références bibliographiques	116

Chapitre 4 Détection par spectroscopie ATR

	Introduction	118
1.	Technique ATR : Attenuated Total Reflectance	118
1.1	Principe.....	118
1.2	Montage / Manipulation	119
1.3	Résultats antérieurs.....	120
2.	Tests de détection avec de l'eau distillée	120
2.1	Détections des BTX	120
2.1.1	Comparaison des résultats : PIB (spin-coating) / E/Pco (spin-coating)	125
2.1.2	Comparaison des résultats : E/Pco (spin-coating) / E/Pco (drop-coating)	128
2.1.3	Comparaison des résultats : PIB (spin-coating) / E/Pco (drop-coating)	129
2.2	Tests de régénéralité	131
2.3	Tests de mise en compétitivité	134
3.	Détection dans des milieux plus complexes	137
3.1	Solutions d'eau de Mer filtrée	137
3.2	Prélèvements d'eau souterraine	142
	Conclusion.....	145
	Références bibliographiques	146

Chapitre 5 Exaltation plasmonique

	Introduction	148
1.	Phénomènes d'exaltation de surface	148
2.	L'effet SEIRA	150
2.1	Principe.....	150
2.2	Paramètres influençant l'effet SEIRA.....	153

2.2.1	Nature du matériau utilisé.....	153
2.2.2	Morphologie et nanostructuration	155
2.3	Etats de l'art : couplage plasmons / guide d'onde intégré et effet SEIRA.....	158
3.	Dépôts de nanoparticules et fabrication de nanostructure d'or	160
3.1	Dépôts de nanoparticules d'or par dépôts physiques en phase vapeur	160
3.1.1	Dépôt par évaporation assistée par canon à électrons.....	161
3.1.2	Dépôt par évaporation, ablation laser pulsée et pulvérisation cathodique	162
3.2	Fabrication de nanostructure d'or (UTT)	171
4.	Tests de détection après dépôt de nanoparticules d'or	174
4.1	Sur substrats de ZnSe	175
4.2	Sur substrat de Si	178
4.3	Sur structures planaires et guide d'onde gravé	179
	Conclusion.....	182
	Références bibliographiques	183

Conclusion générale

Liste des illustrations

Figure 1 : Formule de Lewis des différentes molécules de BTEX	6
Figure 2 : Représentation des six Agences de l'eau instaurées par la loi de 1964 en France métropolitaine [10]	9
Figure 3 : Comparaison des substances réglementaires surveillées entre les cycles 1 et 2 de la DCE [1]	10
Figure 4 : Schéma de principe du fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse.....	14
Figure 5 : Schéma des différentes approches possibles pour la surveillance de la qualité de l'eau	15
Figure 6 : Chemini surface et grand fond [8]	17
Figure 7 : Schéma de principe de l'ellipsométrie.....	19
Figure 8 : Schéma de principe d'un interféromètre de Mach Zehnder	20
Figure 9 : Schéma de principe d'un capteur SPR [26].....	21
Figure 10 : Schéma figurant les différentes vibrations possible d'une molécule.....	22
Figure 11 : Schéma de l'interféromètre de Michelson dans sa configuration pour la spectroscopie FTIR [29].....	23
Figure 12 : Schéma des différents phénomènes d'interactions possibles entre la lumière et la matière	24
Figure 13 : Schémas des principales composantes d'un capteur IR	26
Figure 14 : Principales sources de lumières utilisés dans le domaine de l'infrarouge	27
Figure 15 : Schéma simplifié des structures de bandes dans un laser à cascade quantique (à gauche) et un laser à cascade interbande (à droite) [41].....	28
Figure 16 : Principales structures guidantes utilisées dans le domaine du moyen infrarouge	29
Figure 17 : Fenêtre de transmission schématisée des matériaux les plus couramment utilisés dans la fabrication des guides d'onde MIR [48].....	30
Figure 18 : Schéma représentant les réflexions au sein d'un IRE macroscopique et les ondes évanescentes qui en découlent.....	31
Figure 19 : Quelques géométries de guides d'onde	32
Figure 20 : Schéma représentant la propagation d'ondes/champ évanescent en diminuant l'épaisseur d'un IRE (a, b) jusqu'à obtenir un guide d'onde optique intégré fournissant un champ évanescent continu se propageant dans le milieu (c) [48].....	33
Figure 21 : Listes des principaux détecteurs utilisés dans le domaine du moyen infrarouge	35
Figure 22 : Domaine de transmission de différents verres dans l'infrarouge [5]	43
Figure 23 : Photo d'un verre de chalcogénures du système Ge-Sb-Se.....	44
Figure 24 : Diagramme ternaire du système Ge-Sb-Se montrant le domaine vitreux (délimité en rouge) et les compositions des verres synthétisés (représentées par les points bleus)	45
Figure 25 : Montage de purification du sélénium	47
Figure 26 : Photo du four de distillation utilisé lors de la synthèse des verres de chalcogénures	48
Figure 27 : Photos d'un verre massif après recuit (à gauche) et la cible obtenue après découpe et polissage (à droite).....	48
Figure 28 : Diffractogrammes et analyse DRX des verres $Ge_{19,4}Sb_{16,7}Se_{63,9}$ (à gauche) et $GeSe_2$ (à droite).....	49
Figure 29 : Thermogramme DSC d'un verre $Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$ (Se-2)	52
Figure 30 : Fenêtre de transmission d'un verre de chalcogénures (Se-2) d'environ 2 mm d'épaisseur .	53
Figure 31 : Spectres de diffusion Raman des verres du système Ge-Sb-Se synthétisés	56
Figure 32 : Spectres de diffusion Raman des verres synthétisés et leurs désommes	56
Figure 33 : Courbes Raman obtenues à différents endroits sur les deux faces d'une cible de Se-2 (à gauche) et d'une cible de Se-4 (à droite)	57

Figure 34 : Schéma de principe du guide d'onde en chalcogénures où $n_{Se-4} > n_{Se-2} > n_{air}$	58
Figure 35 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF magnétron	60
Figure 36 : Rendement de pulvérisation de différents éléments en fonction de l'énergie des ions Ar+ incidents pour deux angles différents : 0° (a) et 45° (b) par rapport à la normale [42]	61
Figure 37 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique	64
Figure 38 : Image AFM de la surface d'un substrat de silicium	65
Figure 39 : Images MEB en section d'une couche mince de Se-0 (à gauche) et d'une couche mince de Se-4 (à droite)	66
Figure 40 : Spectres de diffusion Raman des couches minces des cibles de Se-0, Se-1 et Se-4	67
Figure 41 : Spectres de diffusion Raman des couches minces Se-2 et Se-6 [23]	67
Figure 42 : Spectres de diffusion Raman d'une cible et d'une couche mince pour quatre compositions synthétisées	68
Figure 43 : Spectres de diffusion Raman des cibles Se-2 (à gauche) et Se-4 (à droite) après pulvérisation	69
Figure 44 : Spectre de transmission UV-Vis d'une couche mince de chalcogénures	70
Figure 45 : Vitesses de dépôt en fonction de la puissance appliquée pour chaque cible synthétisée, avec une pression en Ar de 5.10^{-3} et 1.10^{-2} mbar	71
Figure 46 : Dispersion de l'indice de réfraction de couches minces obtenues à partir des verres massifs synthétisés en fonction de la longueur d'onde	72
Figure 47 : Courbes ellipsométriques obtenus avec deux couches d'une structure planaire Se-2/Se-4 et deux couches simples de mêmes compositions	74
Figure 48 : Courbes ellipsométriques obtenus avec une couche mince de Se-2 (5 μ m) et une couche mince de Se-4 (2,5 μ m) et valeurs obtenues pour ces deux couches à 1311 et 1551 cm^{-1} par couplage par prisme	75
Figure 49 : Images de la surface d'une structure planaire Se-2/Se-4 obtenues au microscope optique	75
Figure 50 : Schéma représentant la polarisation TM (à gauche) et TE (à droite) dans un guide d'onde planaire [49]	77
Figure 51 : Schéma représentant la division d'un guide ruban pour le calcul par la méthode de l'indice effectif	78
Figure 52 : Schéma représentant les deux guides planaires utilisés pour déterminer l'indice effectif N_{eff} du guide ruban	78
Figure 53 : Schéma de la zone de propagation monomodale en fonction des dimensions du guide ruban pour la polarisation TE	79
Figure 54 : Evolution de η en fonction des dimensions de la couche guidante pour la propagation monomodale à 7,7 μ m pour les polarisations TM (à gauche) et TE (à droite)	80
Figure 55 : Profil d'intensité du mode fondamental propagé calculé à l'aide des logiciels Fimmwave (à gauche et au centre) et Matlab (à droite)	80
Figure 56 : Schéma de principe de la photolithographie et de la gravure physique (ICP-RIE)	81
Figure 57 : Image de la section d'un guide d'onde Se-2/Se-4 gravé obtenue par MEB affectée par les effets de charge d'une structure isolante non métallisée	83
Figure 58 : Représentation schématique des différents éléments composant le banc d'injection optique MIR	83
Figure 59 : Caractérisation du QCL utilisé à 5 et 10 °C et photo dudit QCL	84
Figure 60 : Photographie du banc d'injection optique monté au laboratoire Foton	84
Figure 61 : Résultats de l'injection de lumière à 7,7 μ m dans des guides d'onde rubans de chalcogénures de 100 et 15 μ m de largeur	85
Figure 62 : Schéma de principe du rôle du polymère lors de la fonctionnalisation de surface	90

Figure 63 : Schéma de principe de la diffusion	92
Figure 64 : Spectre de réflexion enregistré avec une cellule remplie d'eau (a - 2 min, b - 4 min) et d'une solution de CHC (c 3 - min) par l'intermédiaire d'un film d'1 μm d'E/Pco [14]	93
Figure 65 : Photo d'un fragment de PIB.....	95
Figure 66 : Photo de pastilles d'E/Pco.....	96
Figure 67 : Schéma du montage de chauffage au reflux utilisé pour la mise en solution des polymères	97
Figure 68 : Photographie du dispositif de spin-coating utilisé pour le dépôt de polymère.....	98
Figure 69 : Schéma de principe du spin coating : dépôt (a), étalement par rotation (b) et évaporation du solvant (c)	98
Figure 70 : Photo du premier (à gauche) et du second lot (à droite) d'E/Pco reçus	99
Figure 71 : Spectres d'absorption infrarouge du premier lot d'E/Pco reçu sous forme de poudre (en rouge) et du second lot reçu sous forme de pastilles (en noir)	100
Figure 72 : Photos de la solution d'E/Pco centrifugée après 2 semaines (à gauche) et 4 semaines (à droite) dans un tube à essais	101
Figure 73 : Spectres ATR obtenus avec des dépôts d'E/Pco réalisés avec une solution conservée dans un contenant en verre après centrifugation (en noir) et une solution conservée dans un tube en polypropylène (en rouge)	101
Figure 74 : Spectres de transmission IR obtenus avec des dépôts d'E/Pco réalisés avec une solution conservée dans un contenant en verre après centrifugation (en rouge) et une solution conservée dans un tube en polypropylène (en noir).....	102
Figure 75 : Prisme ATR en ZnSe	102
Figure 76 : Photos des différentes étapes de mise en place du prisme de ZnSe dans la cellule ATR ...	103
Figure 77 : Images microscopiques de prismes de ZnSe recouverts d'EPco déposé par drop-coating (a et b) et de PIB déposé par spin-coating (c et d)	105
Figure 78 : Vue de coupe d'un guide Se-2/Se-4 recouvert de PIB obtenu à l'aide d'un microscope optique	106
Figure 79 : Spectre d'absorption de l'eau obtenu avec un prisme ZnSe nu	107
Figure 80 : Signal de l'eau obtenu avec trois prismes de ZnSe, un nu (en noir), un recouvert de 7,2 μm d'E/Pco (en bleu) et un recouvert de 5,0 μm de PIB (en rouge)	107
Figure 81 : Signal d'absorption de l'eau obtenu à différents temps avec un prisme ZnSe recouvert de 5,0 μm de PIB	108
Figure 82 : Signal d'absorption de l'eau obtenu à différents temps avec un prisme ZnSe recouvert de 7,2 μm d'E/Pco	109
Figure 83 : Images prise au microscope optique d'échantillons de Si-Se4-PIB avant immersion (a), après 10 semaines d'immersion dans l'eau distillée (b) et après 10 semaines immergé dans de l'eau de mer (c)	112
Figure 84 : Photos de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse muni d'un système d'injection multifonctions et d'un passeur d'échantillons utilisé pour les mesures d'extraction par sorption dans l'espace de tête	114
Figure 85 : Schéma de principe de la spectroscopie ATR	118
Figure 86 : Photo du montage comprenant, de droite à gauche, une bouteille en verre enfermant la solution à analyser, une cellule ATR contenant le prisme de ZnSe placé dans un spectromètre FTIR, une pompe péristaltique et enfin une bouteille en verre pour la récupération de la solution après analyse.	119
Figure 87 : Spectres d'absorption des BTX obtenus avec des solutions de concentrations de 250 ppb, 5 ppm et 40 ppm	122

Figure 88 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX (5ppm chaque) en fonction du temps de circulation de la solution polluante.....	123
Figure 89 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR du benzène, du toluène et des trois isomères du xylène (5ppm chaque) en fonction du temps de circulation des solutions polluantes.....	124
Figure 90 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX obtenus avec des solutions du benzène, du toluène et les trois isomères du xylène séparément (à gauche) et une solution contenant les BTX mélangés (à droite)	124
Figure 91 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX (5ppm chaque) en fonction du temps de circulation de la solution polluante pour différentes concentrations.....	125
Figure 92 : Spectres d'absorption des BTX en solution à 5 ppm obtenus avec des prismes recouverts de 5,0 µm de PIB (en noir) et de 7,2 µm d'E/Pco (en rouge).....	126
Figure 93 : Spectres d'absorption des BTX en solution à 5 ppm obtenus avec des prismes recouverts de 2,5 µm de PIB (en noir) et d'1,5 µm d'E/Pco (en rouge).....	127
Figure 94 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenu avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 7 µm d'E/Pco	127
Figure 95 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenu avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 1,5 µm d'E/Pco	128
Figure 96 : Spectres d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts d'environ 7 µm d'E/Pco déposé par spin-coating (en noir) et par drop-coating (en rouge).....	129
Figure 97 : Spectres d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de 5,0 µm de PIB (en noir) et de 5,2 µm d'E/Pco (en rouge).....	130
Figure 98 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de 5,0 µm de PIB (à gauche) et 5,2 µm d'E/Pco (à droite).....	130
Figure 99 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de 5,2 µm (à gauche) et 21,5 µm (à droite) d'E/Pco.....	131
Figure 100 : Courbe d'adsorption/désorption du benzène.....	132
Figure 101 : Courbe d'adsorption/désorption du toluène.....	132
Figure 102 : Courbe d'adsorption/désorption des trois isomères du xylène	133
Figure 103 : Courbe d'adsorption/désorption des BTX	133
Figure 104 : Pics d'absorption des trois isomères du xylène obtenus après la circulation de solutions de xylènes à 5 ppm chaque et d'eau distillée alternativement	134
Figure 105 : Aires des pics de benzène, toluène et des trois isomères de xylène obtenues lors de la mise en compétition de ces molécules.....	135
Figure 106 : Aires des pics de toluène, de benzène et des trois isomères de xylène obtenues lors de la mise en compétition de ces molécules.....	136
Figure 107 : Aires des pics des trois isomères de xylène, du toluène et du benzène obtenues lors de la mise en compétition de ces molécules.....	136
Figure 108 : Aires sous les pics de BTX en solution dans de l'eau de mer au cours de leur adsorption / désorption	138
Figure 109 : Comparaison des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de BTX dans de l'eau distillée (à gauche) et de l'eau de mer (à droite)	138
Figure 110 : Aires sous les pics de benzène et toluène en solution dans de l'eau distillée (ligne continue) et de l'eau de mer (ligne pointillée) au cours de leur adsorption / désorption.....	139
Figure 111 : Aires sous les pics des trois isomères du xylène en solution dans de l'eau distillée (ligne continue) et de l'eau de mer (ligne pointillée) au cours de leur adsorption / désorption.....	139
Figure 112 : Aires des pics d'absorption des BTX dans l'eau de mer obtenues avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 1,5 µm d'E/Pco	140

<i>Figure 113 : Comparaison des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de BTX dans de l'eau distillée (à gauche) et de l'eau de mer (à droite)</i>	<i>140</i>
<i>Figure 114 : Aires des pics d'absorption des BTX dans l'eau de mer obtenues avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 21,5 μm d'E/Pco</i>	<i>141</i>
<i>Figure 115 : Comparaison des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de BTX dans de l'eau distillée (à gauche) et de l'eau de mer (à droite)</i>	<i>141</i>
<i>Figure 116 : Spectres d'absorption des BTX dans l'eau distillée (en noir) et dans l'eau de mer (en rouge) obtenus à l'aide d'un film d'E/Pco de 5,2 μm</i>	<i>142</i>
<i>Figure 117 : Photo d'un piézomètre [36]</i>	<i>142</i>
<i>Figure 118 : Spectres d'absorption obtenus avec les prélèvements des piézomètres 3 et 27 analysés en ATR avec un film de 4,8 μm de PIB sur un prisme de ZnSe</i>	<i>143</i>
<i>Figure 119 : Spectre d'absorption obtenu avec le prélèvement du piézomètre 27 analysé en ATR avec un film de 5,1 μm d'E/Pco sur un prisme de ZnSe</i>	<i>144</i>
<i>Figure 120 : Aires sous les pics mesurées avec une solution de BTX à 5 ppm chaque dans un prélèvement d'eau souterraine mise en circulation à la surface de prismes de ZnSe recouverts de 5,1 μm d'EPco (à gauche) et de 4,6 μm de PIB (à droite)</i>	<i>144</i>
<i>Figure 121 : Schéma de principe de l'effet SEIRA pour une nanoparticule sphérique</i>	<i>151</i>
<i>Figure 122 : Spectres d'absorption calculés pour des nanorods d'Or possédant des facteurs d'excentricité allant de 1 à 5 [30]</i>	<i>152</i>
<i>Figure 123 : Schéma de l'orientation d'une molécule de 4-nitrothiophénol à la surface d'une nanoparticule d'or</i>	<i>153</i>
<i>Figure 124 : Spectres d'absorption de nanoparticules d'Ag (à gauche) et d'Or (à droite) de mêmes dimensions. Pour les nanoparticules d'Or, les différentes contributions sont montrées [30]</i>	<i>154</i>
<i>Figure 125 : Spectres d'extinction de nanosphères d'Or de rayon 20, 100 et 200 nm (à gauche) et de nanosphères d'Ag de mêmes rayons (à droite)</i>	<i>156</i>
<i>Figure 126 : Spectre d'extinction FDTD d'une nanocoquille individuelle (en noir), d'un trimère de nanocoquilles (en rouge), d'un septamère de nanocoquilles (en bleu) et d'un réseau de nanocoquilles (vert). Le rayon interne des nanocoquilles est de 150 nm tandis que leur rayon externe est de 172 nm. La distance inter-nanocoquilles est de 8 nm [42]</i>	<i>158</i>
<i>Figure 127 : Schéma de principe de l'évaporation assistée par canon à électrons</i>	<i>161</i>
<i>Figure 128 : Image AFM de nanoparticules d'or de 15 nm déposées sur couche mince de verre de chalcogénures (RMS = 0,4 nm)</i>	<i>162</i>
<i>Figure 129 : Photos des différentes étapes pour obtenir un échantillon adapté aux suivis in situ : clivage(a), protection du milieu des échantillons (b), dépôt d'or (c), retrait de la protection (d)</i>	<i>163</i>
<i>Figure 130 : Porte-échantillon pour l'évaporation et l'ablation laser pulsée (à gauche) et pour la pulvérisation cathodique (à droite)</i>	<i>163</i>
<i>Figure 131 : Schéma de principe de la mesure de résistance d'un échantillon par la méthode quatre pointes.....</i>	<i>164</i>
<i>Figure 132 : Courbes ellipsométriques obtenues avec un échantillon Se-4 sur Si avant dépôt d'or (en haut) et avec un échantillon Se-4 sur Si après dépôt d'or par évaporation (en bas)</i>	<i>165</i>
<i>Figure 133 : Schéma de principe de l'ablation laser pulsée</i>	<i>166</i>
<i>Figure 134 : Images de l'intérieur de l'enceinte du bâti d'évaporation et d'ablation laser pulsée</i>	<i>167</i>
<i>Figure 135 : Photo du premier échantillon à avoir été recouvert d'or ($P_{RF} = 50 \text{ W}$, $t = 60 \text{ s}$) (à gauche) et d'un échantillon sans film d'or (à droite)</i>	<i>168</i>
<i>Figure 136 : Image AFM de nanoparticules d'or d'environ 5 nm déposées sur couche mince de verre de chalcogénures (RMS = 1 nm)</i>	<i>169</i>
<i>Figure 137 : Courbe représentant la résistivité en fonction du temps lors du premier dépôt par pulvérisation (50 W, 60 s)</i>	<i>170</i>

<i>Figure 138 : Image AFM de nanoparticules d'or déposées sur couche mince de verre de chalcogénures (PRF = 15 W, 120 s, RMS = 1,2 nm).....</i>	<i>170</i>
<i>Figure 139 : Schéma de principe du procédé lift-off</i>	<i>172</i>
<i>Figure 140 : Schéma de principe du procédé de lift-off optimisé</i>	<i>172</i>
<i>Figure 141 : Image MEB des échantillons L 10, L 24 et L 25 fabriqués à l'UTT</i>	<i>173</i>
<i>Figure 142 : Images optiques en champ sombre (à gauche) et champ clair (au centre) et image MEB (à droite) de l'échantillon L 28 réalisé à l'UTT.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure 143 : Spectre de transmission infrarouge du 4-nitrothiophénol [44]</i>	<i>174</i>
<i>Figure 144 : Courbes d'absorption obtenues avec les substrats de ZnSe nus et recouverts de Se-4 après immersion dans la solution de 4-NTP</i>	<i>175</i>
<i>Figure 145 : Courbes d'absorption obtenues avec les substrats de ZnSe recouvert d'une couche mince de Se-4 et de différentes tailles de nanoparticules d'or avant (lignes pointillées) et après (lignes continues) immersion dans une solution de 4-NTP</i>	<i>176</i>
<i>Figure 146 : Courbes représentant l'absorption du 4-NTP en fonction de sa concentration pour les pics situés à 1342 cm⁻¹ (en noir) et 1512 cm⁻¹ (en rouge)</i>	<i>177</i>
<i>Figure 147 : Courbe ATR obtenue avec une solution de BTX à 5 ppm chaque et un prisme de ZnSe recouvert de nanoparticules d'or et couvert de PIB.....</i>	<i>178</i>
<i>Figure 148 : Courbes obtenues après analyse en transmission infrarouge des échantillons L 10 et L 18 (à gauche) et L 24 et L 25 (à droite)</i>	<i>179</i>
<i>Figure 149 : Image MEB des échantillons L 22 (à gauche) et L 26 (à droite) fabriqués à l'UTT</i>	<i>180</i>
<i>Figure 150 : Images MEB de la gravure des nanorods d'Au sur substrats de Si</i>	<i>180</i>
<i>Figure 151 : Schéma de principe des différentes étapes de gravure des guides d'ondes recouverts de nanoplots d'Au : dépôt de résine photosensible, insolation à travers un masque de chrome, gravure de l'or non protégé, gravure de la couche Se-4 non protégée</i>	<i>181</i>
<i>Figure 152 : Images MEB de la surface du guide après gravure des nanostructures d'or.....</i>	<i>181</i>

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau 1 : Récapitulatif de données concernant le comportement des BTEX dans l'eau [9]	8
Tableau 2 : Aperçu des différentes plateformes utilisées en MIR	34
Tableau 3 : Compositions théoriques des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$	45
Tableau 4 : Compositions théoriques des verres Ge-Sb-Se-Te synthétisés	46
Tableau 5 : Compositions théoriques et expérimentales ($\pm 0,5\%$) des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ synthétisés	50
Tableau 6 : Température de transition vitreuse obtenue par DSC et le nombre de coordination moyen (Z) des différents verres synthétisés	51
Tableau 7 : Densités mesurées pour les différentes compositions de verres synthétisés	52
Tableau 8 : Attributions des modes de vibrations actifs en Raman dans les verres du diagramme ternaire Ge-Sb-Se	55
Tableau 9 : Compositions des cibles et des couches minces synthétisées déterminées par EDS	63
Tableau 10 : Rugosités obtenues pour les différentes compositions synthétisées en fonction de la pression d'Ar	65
Tableau 11 : Epaisseur et indice de réfraction mesurés par ellipsométrie pour deux couches d'une structure planaire Se-2/Se-4 et deux couches simples de mêmes compositions	74
Tableau 12 : Valeurs fixées pour les puissances RIE et ICP appliquées, le débit de CHF3 et la pression dans l'enceinte	82
Tableau 13 : Résultats de différents systèmes pour la détection des BTX en milieu aqueux	94
Tableau 14 : Résultats de différents systèmes pour la détection de différentes molécules en milieu aqueux	95
Tableau 15 : Quelques caractéristiques du polyisobutylène	96
Tableau 16 : Quelques caractéristiques du copolymère d'éthylène/propylène	97
Tableau 17 : Paramètres de dépôt utilisés lors du spin-coating	104
Tableau 18 : Epaisseurs de films de PIB et d'E/Pco obtenus avec les mêmes paramètres de dépôt ...	104
Tableau 19 : Résultats des pesées des échantillons de Si polis sur 1 face, recouverts de Se-4 puis de PIB, avant et après immersion dans l'eau distillée	110
Tableau 20 : Résultats des pesées des échantillons de Si recouverts de Se-4 puis d'E/Pco avant et après immersion dans l'eau distillée	111
Tableau 21 : Résultats des pesées des échantillons de Si recouverts de Se-4 puis de PIB ou d'E/Pco avant et après immersion dans l'eau de mer	111
Tableau 22 : Compositions des différentes solutions réalisées pour les extractions par sorption dans l'espace de tête	113
Tableau 23 : Fraction massique des BTX retrouvés dans les polymères par rapport à la quantité initiale en solution	114
Tableau 24 : Position des pics caractéristiques et légende correspondante pour chaque molécule de BTX	120
Tableau 25 : Formule semi-développée, positions des bandes principales de vibration et attributions des molécules de benzène, toluène et des trois isomères du xylène	121
Tableau 26 : Longueurs de pénétration de l'onde évanescente dans le PIB et l'E/Pco à 650 et 800 cm^{-1}	121
Tableau 27 : Temps de régénération du polymère pour les différentes molécules de BTX	134
Tableau 28 : Concentrations en BTX dans les prélèvements effectués grâce aux piézomètres 15, 20, 6(10), 3 et 27 mesurées en 2016	143
Tableau 29 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des différents types de plasmons	149
Tableau 30 : Domaine spectral de la bande plasmon obtenu pour différent types de nanoparticules isolées d'or ou d'argent [44]	157

<i>Tableau 31 : Paramètres de dépôts utilisés pour les dépôts par ablation laser pulsée et rugosité mesurée.....</i>	<i>167</i>
<i>Tableau 32 : Paramètres de dépôt utilisés pour les dépôts par pulvérisation cathodique et rugosité obtenue</i>	<i>168</i>
<i>Tableau 33 : Echantillons comportant des plots d'or et d'aluminium déposés à l'UTT et leurs caractéristiques</i>	<i>173</i>
<i>Tableau 34 : Derniers designs de structures réalisés à l'UTT : réseau d'ellipses</i>	<i>173</i>
<i>Tableau 35 : Facteurs d'exaltation obtenus pour différentes tailles de nanoparticules d'or déposées sur une couche mince de Se-4 elle-même déposée sur un substrat de ZnSe</i>	<i>177</i>
<i>Tableau 36 : Paramètres utilisés pour la gravure de l'or</i>	<i>180</i>

Introduction générale

Le mot plastique est actuellement dans toutes les bouches. Nous sommes en train de nous rendre compte que nous avons totalement pollué l'environnement avec cette matière synthétique que l'on retrouve désormais dans tous les éléments de la chaîne trophique. D'après le réseau international d'organisations indépendantes Greenpeace, entre 8 et 12 millions de tonnes de plastique finissent tous les ans dans les océans. Cependant, les plastiques ne sont pas les seuls polluants de nos eaux et d'autres molécules préoccupantes pour la santé des écosystèmes et des Hommes doivent être attentivement surveillées. En effet, la qualité des eaux du globe, qu'elles soient souterraines ou marines, est inquiétante. Ainsi, des mesures ont été prises dont la Directive Cadre sur l'Eau (DCE, directive 2000/60) votée par le parlement européen en 2000 qui impose notamment le suivi de la qualité des eaux naturelles. De nombreuses molécules doivent ainsi être dosées fréquemment par chaque état membre. Actuellement, la plupart des contrôles sont effectués en laboratoire après prélèvements. Si les méthodes utilisées sont fiables et sensibles, les équipements sont coûteux, les résultats non immédiatement obtenus et le risque de dégradation et/ou de contamination des échantillons au cours de leur prélèvement et de leur stockage est toujours présent. Pour réaliser efficacement ces mesures de suivi obligatoires, le développement d'outils technologiques permettant une mesure rapide et *in situ* apparaît nécessaire.

Cette nécessité est à l'origine de ces travaux de thèse. En effet, ces derniers visent à synthétiser un capteur optique fonctionnant dans le moyen infrarouge et permettant la détection de molécules polluantes en environnement aqueux. Le domaine de travail de ces capteurs peut être le moyen infrarouge (2,5 – 25 μm) car la majorité des molécules organiques, et donc aussi de molécules polluantes, possède des bandes d'absorption dans ce domaine. L'eau possédant également de larges bandes d'absorption dans le moyen infrarouge, la surface des capteurs devra être modifiée pour s'affranchir de ce signal. De plus, ces capteurs devront être sélectifs et sensibles pour répondre aux limites environnementales fixées pour chaque molécule.

Ainsi, nous verrons dans le Chapitre 1 quels sont les types de pollutions des eaux souterraines et marines et comment ces pollutions sont surveillées actuellement. Parmi la liste des substances chimiques préoccupantes, figurent notamment les molécules de benzène, de toluène et des trois isomères du xylène (BTX). Ces composés sont irritants, toxiques, inflammables, cancérigènes ou tératogènes (pouvant produire des malformations de l'embryon). Ainsi, leurs concentrations ne doivent pas dépasser quelques ppb ($\mu\text{g/L}$) à quelques dizaines de ppb en fonction des molécules. Ces molécules constitueront les substances d'intérêt de ces travaux. Nous verrons ensuite quels sont les capteurs optiques utilisés actuellement pour la détection *in situ*. Les récents développements en termes de sources et de détecteurs fonctionnant dans le moyen infrarouge ouvrent désormais des perspectives rendant l'optique intégrée de plus en plus envisageable pour ce domaine spectral. Pour finir, nous nous intéresserons donc à ces avancées, très favorables à la fabrication de capteurs portatifs pour une détection *in situ* de la qualité des eaux.

Dans le Chapitre 2, nous expliquerons pourquoi le choix du matériau pour ces guides s'est porté sur les verres de chalcogénure. Parmi ces verres, deux compositions ont été choisies pour constituer la couche de confinement et la couche guidante des guides d'ondes. Les paramètres ayant abouti à ces choix seront énoncés. Nous verrons ensuite comment ces verres ont été synthétisés et mis en forme pour réaliser les guides d'onde planaires qui correspondent à la superposition de deux couches minces sur un substrat de silicium. La propagation de la lumière au sein des guides dépend des caractéristiques chimiques, physiques, optiques et structurales des verres. Ainsi, nous détaillerons les

différentes caractérisations effectuées sur les verres massifs ainsi que sur les couches minces. Pour contrôler les modes de propagation au sein de ces guides, une étape de gravure a ensuite été ajoutée. Des guides d'onde dits rubans ont ainsi été obtenus et ont permis de réaliser des tests d'injection de lumière et des mesures de pertes optiques.

Le Chapitre 3 traitera de la fonctionnalisation de surface des guides d'onde par des polymères. En effet, le dépôt d'un polymère hydrophobe en surface est la solution choisie pour atténuer le signal de l'eau. La fonctionnalisation s'effectuera premièrement sur des prismes de séléniures de zinc (ZnSe). En effet, ces derniers possèdent des propriétés optiques proches des verres de chalcogénure utilisés pour la fabrication des guides, ils sont faciles à régénérer et peuvent se monter facilement dans des spectromètres FTIR (Fourier Transform Infrared). Les critères de sélection ayant conduit au choix du polyisobutylène (PIB) et du copolymère d'éthylène et de propylène (E/Pco) seront énoncés ainsi que les techniques utilisées pour leur dépôt. Ensuite, le comportement de ces polymères en milieu aqueux sera étudié, notamment lors d'immersion prolongées (jusqu'à 12 semaines).

Le Chapitre 4 quant à lui détaillera les différentes mesures de détection des BTX réalisés sur prismes de ZnSe recouverts de polymères. Ces mesures ont été effectuées avec les deux différents polymères, à différentes concentrations et dans différentes matrices. En effet, si les mesures en eau distillée sont les plus faciles à effectuer, les futurs capteurs sont destinés à des mesures de surveillance des eaux naturelles et donc des matrices plus complexes que l'eau distillée. Des mesures de détection ont donc été réalisées avec des prélèvements d'eau de mer et d'eau souterraine.

Enfin, dans le Chapitre 5 nous nous intéresserons aux phénomènes de résonance des plasmons et plus précisément à la spectroscopie infrarouge exaltée de surface ou effet SEIRA (Surface Enhanced InfraRed Absorption). En effet, comme nous l'avons évoqué ci-dessus, la sensibilité des capteurs doit être élevée pour pouvoir détecter les plus faibles concentrations des molécules polluantes. Pour y parvenir, l'utilisation de nanoparticules métalliques est une voie envisagée. Ainsi, nous indiquerons les principaux paramètres influençant ce phénomène d'exaltation de surface. Nous verrons ensuite les différentes géométries de nanoparticules utilisées et les techniques mises en œuvre pour les synthétiser seront décrites. Nous terminerons par la présentation des premiers résultats obtenus avec ces nanoparticules métalliques.

Chapitre 1

Evaluation de la pollution des eaux

Chapitre 1 Evaluation de la pollution des eaux

Introduction	Erreur ! Signet non défini.
1. La pollution des eaux.....	Erreur ! Signet non défini.
1.1 Les différentes sources de pollution.....	Erreur ! Signet non défini.
1.1.1 Pollution des eaux souterraines.....	Erreur ! Signet non défini.
1.1.2 Pollution des eaux marines.....	Erreur ! Signet non défini.
1.2 Les molécules à détecter	Erreur ! Signet non défini.
1.2.1 Dans les eaux souterraines	Erreur ! Signet non défini.
1.2.2 Dans les eaux marines	Erreur ! Signet non défini.
1.2.3 Les molécules ciblées dans cette étude.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3 Les normes environnementales.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.1 La loi de 1964 :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.2 La loi du 3 janvier 1992 :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.3 La loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) de 2006 :.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.4 La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 :	Erreur ! Signet non défini.
1.3.5 Les lois Grenelle de 2009 et 2010 :	Erreur ! Signet non défini.
2. Les techniques de détection actuelles.....	Erreur ! Signet non défini.
2.1 Méthodes d'analyse par prélèvements	Erreur ! Signet non défini.
2.1.1 L'extraction.....	Erreur ! Signet non défini.
2.1.2 La détection par UV-Vis ou par fluorescence.....	Erreur ! Signet non défini.
2.1.3 La chromatographie en phase liquide.....	Erreur ! Signet non défini.
2.1.4 La chromatographie en phase gazeuse.....	Erreur ! Signet non défini.
2.2 Méthodes d'analyse en continu	Erreur ! Signet non défini.
2.2.1 Analyseurs en ligne.....	Erreur ! Signet non défini.
2.2.2 Capteurs in situ	Erreur ! Signet non défini.
3. Capteurs optiques	Erreur ! Signet non défini.
3.1 Méthodes réfractométriques	Erreur ! Signet non défini.
3.1.1 L'Ellipsométrie	Erreur ! Signet non défini.
3.1.2 L'Interférométrie	Erreur ! Signet non défini.
3.1.3 La résonance plasmonique de surface.....	Erreur ! Signet non défini.
3.2 Méthodes spectroscopiques	Erreur ! Signet non défini.
3.2.1 La spectroscopie par luminescence	Erreur ! Signet non défini.
3.2.2 La spectroscopie infrarouge	Erreur ! Signet non défini.
3.2.3 La spectroscopie de diffusion Raman	Erreur ! Signet non défini.
3.2.4 Les spectroscopies par ondes évanescentes.....	Erreur ! Signet non défini.

4. Optique intégrée pour le MIR.....	Erreur ! Signet non défini.
4.1 Sources lumineuses	Erreur ! Signet non défini.
4.2 Guides d'ondes et transducteurs.....	Erreur ! Signet non défini.
4.2.1 Première génération : les éléments de réflexion interne	Erreur ! Signet non défini.
4.2.2 Deuxième génération : les fibres optiques	Erreur ! Signet non défini.
4.2.3 Troisième génération : les guides d'onde MIR pour l'optique intégrée	Erreur ! Signet non défini.
4.3 Photodétecteurs.....	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.

Introduction

Si la Terre est aussi appelée « la planète bleue » c'est parce que les océans couvrent plus de 70% de sa surface. A l'eau des océans viennent s'ajouter celle des mers, rivières, fleuves, lacs mais également l'eau souterraine des nappes phréatiques et aquifères ainsi que celle piégée dans les glaciers et les calottes polaires. En plus d'être indispensable à la survie des êtres vivants, l'eau est également nécessaire aux activités humaines telles que l'agriculture, l'industrie ou les usages domestiques. Or, ces diverses utilisations peuvent conduire à une pollution de l'eau, que ce soit dans les cours et les plans d'eau, les eaux littorales ou encore les nappes souterraines. En effet, l'activité humaine, par ses diverses activités, produit des polluants chimiques ou biologiques qui peuvent être notamment radioactifs, organiques ou encore acides. Qu'ils soient émis sous forme de gaz ou de particules dans l'atmosphère, rejetés dans les eaux usées ou dispersés sur les sols, ces polluants finissent majoritairement par atteindre les milieux aquatiques. De ce fait, pour certains besoins, l'eau doit être traitée et la pollution croissante oblige l'Homme à constamment innover dans ce domaine, faisant ainsi du traitement de l'eau une industrie de pointe. Des mesures ont dû être mises en place aux niveaux mondial, européen et national pour assurer la surveillance de la qualité de l'eau (notamment directive-cadre sur l'eau 2000/60/CE).

1. La pollution des eaux

La pollution de l'eau est définie comme étant le déversement de produits nocifs pour l'environnement, ce qui induit une diminution de la qualité de l'eau. Cette perte de qualité est effective non seulement pour l'Homme qui la consomme et l'utilise mais l'est également pour l'écosystème aquatique. Ici, nous nous intéresserons plus particulièrement à la pollution chimique des eaux souterraines et marines.

Est définie sous le terme d'eau souterraine, l'eau contenue dans les pores et les fissures de la roche aquifère, la roche du sous-sol. Ces réserves d'eau souterraine sont principalement alimentées par les précipitations et sont estimées à 2000 milliards de mètres cubes en France [1]. Les eaux marines sont également très présentes en France métropolitaine étant donné qu'elle possède quatre façades maritimes avec la Mer Méditerranée, l'Océan Atlantique, la Manche et la Mer du Nord.

1.1 Les différentes sources de pollution

1.1.1 Pollution des eaux souterraines

En France les eaux souterraines sont majoritairement polluées par les trois activités suivantes :

- ❖ **L'agriculture** : l'épandage de pesticides, d'engrais et autres produits chimiques ainsi que de produits organiques tels le lisier ou le fumier, induit une pollution diffuse. En effet, ces produits sont épandus à la surface du sol sur d'importantes superficies et atteignent les eaux souterraines par infiltration.
- ❖ **L'industrie** : les fuites de conduites ou de cuves ou les retombées de polluants après émissions atmosphériques par exemple, conduisent à une pollution ponctuelle et souvent accidentelle. Elle est dite ponctuelle car elle s'effectue sur une surface délimitée et de faibles

dimensions par rapport au bassin versant concerné.

- ❖ **Les rejets d'eaux domestiques usées** : les fuites d'assainissement non collectifs, l'utilisation non professionnelle d'herbicides ou de pesticides ou encore les résidus de médicaments ingérés par l'Homme, sont également source d'une pollution ponctuelle des eaux souterraines et de surface.

1.1.2 Pollution des eaux marines

L'introduction directe ou indirecte de déchets, de substances, ou d'énergie, y compris de source sonores sous-marines d'origine humaine, qui entraîne ou qui est susceptible d'entraîner des effets nuisibles pour les ressources vivantes et les écosystèmes marins, constitue la définition de la pollution marine. Les eaux marines peuvent être contaminées chimiquement de différentes manières :

- ❖ **Les déversements d'hydrocarbures** : ils sont liés au trafic maritime, aux pollutions accidentelles ainsi qu'aux opérations de rejets illicites depuis les navires. Bien qu'impressionnantes, les marées noires ne représentent qu'un faible pourcentage de la totalité des déversements d'hydrocarbures d'origine humaine.
- ❖ **Les rejets des eaux domestiques usées** : ils provoquent une pollution essentiellement minérale et bactériologique qui peut induire des risques de transmission de maladies.
- ❖ **Les rejets de l'agriculture** : ils produisent des substances organiques de synthèse représentées par les produits chimiques usuels (pesticides, solvants chlorés).
- ❖ **Les accidents de chimiquiers** : ils induisent également une pollution par produits chimiques (acide sulfurique, soude) mais aussi par les alcools, mélasses, huiles ou produits issus de la pétrochimie.
- ❖ **Les déchets de l'industrie nucléaire** : aujourd'hui interdits, le largage de ces déchets s'est effectué par milliers de tonnes enfermées dans des barils d'acier qui ne sont désormais plus hermétiques. Les déchets nucléaires peuvent également être déversés par accident comme ce fut le cas à la centrale de Fukushima-Dai-ichi le 11 mars 2011.
- ❖ **Les rejets des activités industrielles** : les activités minières, la sidérurgie, l'industrie des peintures ou encore l'usage de piles et batteries provoquent une pollution des eaux marines par les métaux lourds tels le zinc, le cuivre, le mercure ou le cadmium par exemple.

1.2 Les molécules à détecter

1.2.1 Dans les eaux souterraines

Les principaux types de polluants que l'on retrouve dans les eaux souterraines françaises sont les suivants :

- ❖ **Les nitrates et autres composés azotés** : provenant principalement de l'agriculture, ils constituent aujourd'hui la principale source de pollution des eaux souterraines.
- ❖ **Les pesticides ou produits phytosanitaires** : également d'origine agricole, ils sont utilisés au sein des collectivités et chez les particuliers. Ils présentent une grande diversité de molécules et peuvent montrer une forte persistance, une lente dégradation et des risques pour la santé.
- ❖ **Les hydrocarbures** : essentiellement présents dans le pétrole, parmi les plus solubles sont

présents le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX). Ce type de pollution est dû aux activités industrielles et domestiques et peut persister pendant de nombreuses années étant donné que les hydrocarbures sont faiblement biodégradables.

- ❖ **Les métaux lourds** : due aux activités industrielles, la contamination de l'eau par ces polluants est préoccupante car leur toxicité peut être élevée et ils ne sont pas éliminés par l'organisme.

Des campagnes menées en 2011 et 2012 ont révélé la présence fréquente de médicaments comme l'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine, des composés d'usage industriel, des pesticides ou encore de la caféine [1].

1.2.2 Dans les eaux marines

Deux classes de polluants chimiques vont être majoritairement présentes dans les eaux marines :

- les substances hydrophobes qui vont avoir tendance à s'accumuler dans les organismes aquatiques tels que les algues et les poissons ainsi que dans le biofilm se formant à l'interface de l'eau et de matériaux solides immergés dans cette eau.

- les substances hydrophiles qui vont se diluer plus rapidement en mer, on parle alors de flux de polluants.

Ces classes de polluants comprennent les différents types de polluants cités précédemment (hydrocarbures, produits chimiques et nucléaires, métaux lourds). Ainsi, les substances les plus fréquemment trouvées dans les eaux littorales sont des plastifiants (phthalates), des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des organométalliques (biocides contenus dans les peintures utilisées pour lutter contre la formation de biofilms notamment sur les coques des navires) [1].

En plus de ces molécules bien connues, les chercheurs s'intéressent également depuis plusieurs années à d'autres polluants, dits émergents. Sont qualifiés ainsi les polluants toxiques persistants dans l'environnement et qui peuvent se bioaccumuler fortement. L'évaluation des risques associés à ces éléments n'est pas encore assez poussée pour justifier qu'ils soient intégrés dans les dispositions réglementaires et donc leur présence n'est pas surveillée de façon pérenne dans les milieux. A été notamment relevée récemment la présence, dans les eaux potables, de nombreux médicaments (humains et vétérinaires), mais aussi des pesticides. Une autre source de contamination, cette fois-ci particulière, fait l'objet de nombreuses études actuellement : il s'agit des microplastiques, à la fois en milieu marin et en milieu eau douce. Sont sujets d'inquiétude également les retardateurs de flamme bromés, les composés organiques perfluorés, les cosmétiques, les toxines peptaïbols ou encore les drogues et stupéfiants [2].

1.2.3 Les molécules ciblées dans cette étude

Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous allons nous intéresser à quelques hydrocarbures : les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes). Les hydrocarbures sont des composés organiques qui peuvent être classés en deux grandes catégories :

- Les saturés qui possèdent une chaîne carbonée constituée de liaisons simples, tels que les alcanes
- Les insaturés qui possèdent une chaîne carbonée constituée d'au moins une liaison double ou triple comme les alcènes ou les composés aromatiques

Les BTEX sont des hydrocarbures mono-aromatiques dont la base de la structure est le benzène lui-même, un anneau cyclique à six atomes de carbone (*Figure 1*).

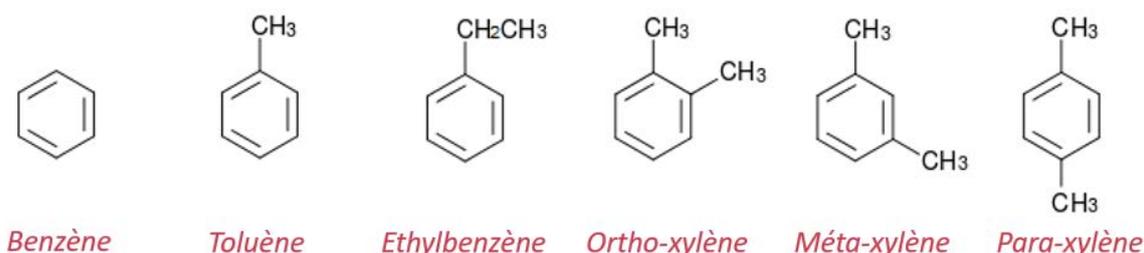


Figure 1 : Formule de Lewis des différentes molécules de BTEX

Le groupe des BTEX est d'un grand intérêt du point de vue environnemental à cause de leur mobilité et de leur toxicité. En effet, l'exposition aux BTEX, même à de faibles concentrations, peut causer des dommages dans le système nerveux. Ils agissent comme déprimeurs et peuvent causer des somnolences, étourdissements, fatigue et même la mort. Ils peuvent également causer des dommages respiratoires, génétiques, cardiaques ainsi que des dommages sur le système excréteur [3]. Les BTEX possèdent en commun des effets aigus, mais diffèrent notablement entre eux dans le domaine de la toxicité chronique. Les composés BTEX présents dans l'environnement sont divisés en deux groupes, basés sur leur origine : anthropogénique ou naturelle. La source anthropogénique inclut les déchets des collectivités, industriels et agricoles tandis que le biota (ensemble des êtres vivants, faune et flore, d'une région) constitue la source naturelle. La World Health Organisation (WHO) suggère que la concentration dans l'eau potable ne doit pas excéder 0,01 ppm pour le benzène, 0,7 ppm pour le toluène, 0,3 ppm pour l'éthylbenzène et 0,5 ppm pour les xylènes [4]. Au Brésil, le benzène ne doit pas dépasser un niveau de contamination maximal de 5 µg/L (ppb). Le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes sont des composés réglementés dont la concentration dans les eaux souterraines ne doit pas dépasser 170, 200 et 300 µg/L respectivement [5]. Ainsi, ces composés nécessitent une surveillance constante.

❖ *Le benzène*

De formule brute C_6H_6 , le benzène se présente sous la forme d'un liquide incolore, stable et très volatil (constante de Henry élevée). Il dégage une odeur forte et caractéristique souvent définie comme étant douce et sucrée. Le benzène est un des constituants du pétrole brut et les émissions de gaz d'échappement sont considérées comme sa première source d'émission dans l'environnement. Néanmoins, les émissions sont également liées à sa production et son usage principal en tant qu'intermédiaire de synthèse. Provenant de la combustion incomplète de composés riches en carbone, il se retrouve aussi naturellement dans l'environnement du fait de l'activité volcanique et des feux de forêts. La fumée de cigarette en produit également, tout comme l'utilisation de bougies ou d'encens. Le benzène est utilisé pour la fabrication de produits très variés allant des pneus aux encres en passant par les produits pharmaceutiques, les explosifs et les pesticides. Il est inflammable, très toxique, classé cancérigène avéré pour l'Homme sur la base de leucémies observées dans des études épidémiologiques et animales par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). La voie principale d'exposition est l'inhalation, la seconde est le contact cutané. Il est considéré

comme le plus toxique des BTEX et occupe une place permanente parmi les 10 principaux polluants prioritaires de la liste du CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) [6]. En France, il est interdit de commercialiser des produits contenant plus de 0,1 % de benzène sauf dans le cas des carburants où la teneur en benzène peut atteindre 1 %. Cependant, les normes ne sont pas toujours respectées. Par exemple, une étude réalisée sur des produits de consommation sud-coréens, a démontré la présence de BTEX à des valeurs supérieures aux limites de sécurité dans de nombreux produits [7]. Ainsi, la surveillance de ces molécules est toujours une préoccupation actuelle. En fonction de l'environnement, du climat et de la concentration d'autres polluants sa durée de vie dans l'atmosphère varie de quelques heures à quelques jours, sa demi-vie est estimée à 13,4 jours contre 15 dans l'eau douce. Dans l'eau de mer, sa demi-vie varie de 3,1 à 23 jours [8].

❖ *Le toluène*

Le toluène est un dérivé du benzène de formule chimique C_7H_8 . A température ambiante, il se présente lui aussi sous la forme d'un liquide incolore et dégage une odeur proche de celle du benzène. Le toluène est présent dans l'essence et les carburants d'avions. Il est également très utilisé comme intermédiaire de synthèse de nombreux produits chimiques (colorants, teintures, produits cosmétiques, agents de saveurs, etc) et comme solvant industriel (peintures, graisses et résine époxy par exemple). Le toluène est également utilisé comme désinfectant et parasiticide. Il est également corrosif, toxique, notamment par inhalation et s'accumule surtout dans le système nerveux. Ses vapeurs peuvent provoquer différents symptômes allant des nausées à l'incoordination en passant par les maux de tête et la somnolence. De plus, il réagit vivement avec les oxydants forts et peut donc entraîner des incendies et explosions. Volatil et abondant dans l'atmosphère sa durée de vie peut être longue ; de quelques jours en été à plusieurs mois en hiver.

❖ *L'éthylbenzène*

De formule brute C_8H_{10} , l'éthylbenzène est un liquide incolore de même odeur que l'essence. Il est majoritairement utilisé dans l'industrie pétrochimique comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication du styrène, lui-même utilisé pour la fabrication du polystyrène, de résines, de matières plastiques et du caoutchouc synthétique. On l'utilise également comme solvant dans plusieurs types de peintures, laques, vernis ou comme additif antidétonant dans l'essence et d'autres types de carburants. Il est une des composantes des mélanges de xylènes commercialisés (à hauteur de 15 à 20 %). L'éthylbenzène est cancérigène, mutagène et toxique pour la reproduction. Il peut présenter des effets nocifs sur le système nerveux. La voie respiratoire est la principale voie de pénétration.

❖ *Les trois isomères du xylène*

Le xylène ou diméthylbenzène, de formule brute C_8H_{10} , existe sous trois formes selon la position relative de deux groupes méthyle sur le cycle aromatique : le méta-xylène, l'ortho-xylène et le para-xylène. Les xylènes se présentent sous la forme d'un liquide incolore, stable et insoluble dans l'eau. Ils se mélangent avec la plupart des solvants organiques et sont très utilisés en synthèse organique. Ils sont également utilisés dans les industries du caoutchouc et du cuir. Contrairement au benzène et au toluène il dégage une odeur qualifiée de désagréable. A l'instar du toluène cette fois-ci, les

xylènes réagissent vivement avec les oxydants forts et sont très inflammables. Les xylènes peuvent provoquer des irritations cutanées ou respiratoires, des vertiges, troubles de la mémoire et de la concentration et des insomnies.

Le *Tableau 1* résume quelques données sur les molécules de BTEX y compris la valeur limite d'exposition (VLE) sur une durée maximum de 15 minutes et la valeur moyenne d'exposition (VME) sur une durée maximum d'exposition de 15 min.

Tableau 1 : Récapitulatif de données concernant le comportement des BTEX dans l'eau [9]

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	Xylène
Constante de Henry (Pa.m3/mol) à 25°C	558	673	820	680
Persistance en eau douce (t_{1/2} en j)	42 à 68	30	15	5 à 150
Persistance en eau marine (t_{1/2} en j)	3 à 23	/	/	/
Solubilité dans l'eau douce (mg/L) à 25°C	1800	535	175	169
VLE (ppm)	/	100	100	100
VME (ppm)	1	20	20	50
Valeur NQE en eau douce (µg/L)	10	74	/	1
Valeur NQE en eau marine (µg/L)	8	/	/	/
Dangers	  	  	  	  

VLE : Valeur Limite d'Exposition ; VME : Valeur Moyenne d'Exposition ; NQE : Normes de Qualité Environnementale



Toxique, irritant



Inflammable



Cancérogène, tératogène

Pour limiter les recouvrements de pics lors des mesures de détection, nous retirerons par la suite un élément du groupe, l'éthylbenzène, lors de nos expériences.

1.3 Les normes environnementales

Si les premiers textes concernant le droit de l'eau sont assez anciens, les fondements de la politique actuelle de l'eau sont eux issus de trois lois datant d'à peine un demi-siècle :

1.3.1 La loi de 1964 :

C'est la première grande loi française concernant l'eau. Elle découpe le territoire en six bassins considérés comme des circonscriptions administratives et crée les Agences de l'eau (Figure 2) et les Comités de bassins pour les gérer. Cette loi avait pour objectif de « lutter contre la pollution pour satisfaire et concilier les exigences de : l'alimentation en eau potable ; l'agriculture, l'industrie, les transports et tout autre activité humaine d'intérêt général ; la vie biologique du milieu récepteur ».



Figure 2 : Représentation des six Agences de l'eau instaurées par la loi de 1964 en France métropolitaine [10]

1.3.2 La loi du 3 janvier 1992 :

Elle instaure les principes de « respect du milieu naturel » et de « protection des écosystèmes aquatiques, de la qualité et de la quantité des ressources en eau ». Cette loi consacre l'eau comme « patrimoine commun de la Nation » et la collecte et le traitement des eaux usées domestiques sont rendus obligatoires. Elle prévoit qu'un schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE) est élaboré pour chacun des bassins hydrographiques.

1.3.3 La loi sur l'Eau et les Milieux Aquatiques (LEMA) de 2006 :

Elle a rénové le cadre global défini par les lois précédentes. Elle aide à l'obtention des objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) en améliorant le service public de l'eau et de l'assainissement et en adaptant sa gestion des ressources en eau aux changements climatiques. Elle refonde les principes de tarification de l'eau garantissant au consommateur une plus grande transparence.

Il faut citer également quelques grandes directives européennes dont découle une partie de la réglementation française, telles que :

1.3.4 La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 :

Adoptée par le Parlement Européen et transcrite dans le droit français en 2004, elle vise à assurer un bon état chimique et écologique des eaux en Europe. La DCE a introduit la prise en compte de l'ensemble des compartiments, c'est-à-dire de l'eau, de la faune, de la flore et de l'habitat. Ainsi, le bon état écologique requiert désormais une bonne qualité de l'eau mais également un bon fonctionnement des milieux aquatiques. Ses principaux objectifs environnementaux sont :

- La non-détérioration des ressources en eaux et des milieux,

- L'atteinte du bon état des eaux : une eau en qualité et en quantité suffisante pour assurer un fonctionnement durable des écosystèmes et satisfaire les usages.
- La réduction voire la suppression des rejets de substances dangereuses ou dangereuses prioritaires,
- Le respect des normes dans les zones protégées

Les Etats Membres doivent élaborer des programmes de surveillance de l'état des eaux et des plans de gestion pour chaque bassin ou district hydrographique. Ces programmes sont révisés régulièrement, la durée des cycles de gestion est fixée à six ans. La surveillance du bon état chimique repose sur le recensement de substances prioritaires « parmi celles qui présentent un risque significatif pour ou *via* l'environnement aquatique » dans tout le territoire de l'Union. La surveillance du bon état écologique quant à lui, exige une surveillance des paramètres chimiques et physico-chimiques. Etats Membres doivent ainsi notamment identifier le type et l'ampleur des pressions, diminuer les émissions des substances classées prioritaires, et supprimer celles des substances dites dangereuses prioritaires : des listes de ces différentes substances ont été établies au niveau européen (liste des substances prioritaires et dangereuses prioritaires définies par la DCE). La liste des substances prioritaires a été mise à jour en 2013 dans le cadre de la Directive 2013/39/UE, de 33 elle est passée à 45 substances devant faire l'objet de mesures prioritaires au niveau de l'Union Européenne (Figure 3). Une liste de « polluants spécifiques de l'état écologique » est décidée au niveau national. En France, une liste de 10 substances a été établie. Mis en place en 2007, le réseau de surveillance français compte 1500 stations de mesure.

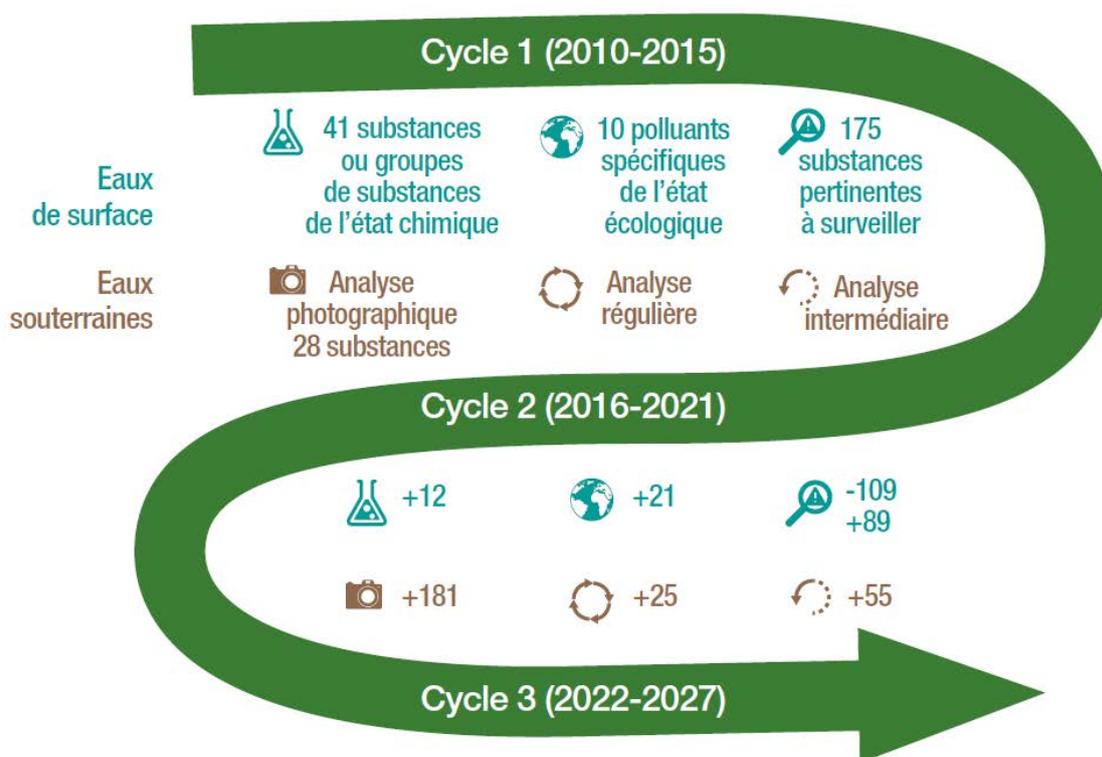


Figure 3 : Comparaison des substances réglementaires surveillées entre les cycles 1 et 2 de la DCE [1]

1.3.5 Les lois Grenelle de 2009 et 2010 :

Elles ont pour objectifs la réalisation d'économie d'eau dans le domaine de l'habitat, la mise en place

de mesures pour atteindre les objectifs de la DCE, la diminution des émissions et des dispersions de produits nocifs pour la santé dans les milieux aquatiques ainsi que la réduction des déchets flottants.

En plus de ces différentes lois, une norme de qualité environnementale (NQE) a été déterminée pour chaque substance déclarée prioritaire par la DCE. Cette norme se définit comme « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et l'environnement », le biote étant l'ensemble des organismes vivants dans un habitat. Les NQE sont utilisées pour deux types d'évaluation dans le cadre de la DCE :

- L'évaluation de l'état chimique des substances prioritaires et dangereuses prioritaires
- L'évaluation de l'état chimique dans l'état écologique des substances dites pertinentes

Le principe fondamental de l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau selon la DCE, qu'il s'agisse des eaux de surface ou souterraines, est la comparaison entre une concentration mesurée dans le milieu et une valeur seuil ou norme de qualité environnementale.

2. Les techniques de détection actuelles

La directive cadre sur l'eau adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des eaux et un processus de mise en œuvre. Ainsi, à partir de l'état des lieux des bassins hydrographiques, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs. C'est pourquoi la qualité des données qui sont utilisées est primordiale, étant donné que l'engagement d'actions, souvent très onéreuses, pour remédier à la dégradation des masses d'eau repose sur leur exploitation. Il apparaît ainsi nécessaire de bien maîtriser les processus d'obtention des données de surveillance afin de pouvoir valider les résultats compte tenu de l'investissement financier impliqué.

Le guide européen CIS n°19 (2009) sur la surveillance des paramètres chimiques dans les eaux de surface mentionne au chapitre 7 qu'il est souhaitable d'introduire d'autres techniques que l'analyse d'échantillons ponctuels par des méthodes d'analyses classiques afin d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état écologique réalisée. Ainsi, nous verrons dans cette partie différents procédés permettant de contrôler la qualité des eaux.

2.1 Méthodes d'analyse par prélèvements

La qualité des données issues de la surveillance est conditionnée par l'utilisation de méthodes et de technologies de prélèvement et d'analyse fiabilisées. Les méthodes d'analyse par prélèvements permettent de travailler en laboratoire sur des appareils fiables et très sensibles. Cependant, lors du transport dans des flacons des molécules prélevées dans le milieu, l'état chimique de ces molécules peut s'altérer, notamment si le transport est long. Ainsi, des techniques d'extraction sur phase solide des molécules avant leur expédition ont été mises en place pour limiter ces effets mais restent à consolider.

Afin d'accroître la sensibilité et la représentativité temporelle des analyses environnementales, l'utilisation de matrices intégratrices naturelles ou artificielles proposant une alternative à l'eau telles

que les sédiments, les organismes aquatiques ou les échantillonneurs passifs est souvent évoquée. En ce qui concerne le biote, il convient de bien choisir l'organisme qui servira de matrice. De plus, les contraintes méthodologiques et réglementaires sont importantes. Nous allons maintenant nous intéresser à quelques méthodes de détection courantes basées sur les prélèvements.

2.1.1 L'extraction

L'extraction est un procédé qui permet d'extraire des espèces chimiques présentes dans le milieu à analyser. Il existe différents types d'extraction possibles tels que l'entraînement à la vapeur, l'extraction liquide/liquide ou encore l'extraction sur phase solide.

L'entraînement à la vapeur est une technique d'extraction ou de séparation de certaines substances organiques. Au cours de ce phénomène, un flux de vapeur d'eau est mis au contact d'un liquide organique. Ce dernier chauffe au contact de la vapeur, les éléments volatils du liquide à analyser sont ainsi emportés avec la vapeur d'eau et distillés avec elle par la suite. L'extraction liquide/liquide consiste à extraire une molécule dissoute dans un solvant à l'aide d'un autre solvant. Pour ce faire, il faut que la molécule soit plus soluble dans le solvant extracteur que dans le solvant initial. De plus, les deux solvants ne doivent pas être miscibles. Ainsi, il convient de bien connaître les propriétés physico-chimiques de la molécule à analyser et des solvants pour réaliser cette extraction. C'est une technique peu coûteuse mais chronophage et relativement peu sensible. L'extraction solide/liquide est également un procédé d'extraction par un liquide. Il existe plusieurs méthodes d'extraction solide-liquide qui peuvent se réaliser avec un solvant extracteur chauffé ou froid. Le principe est le même que pour l'extraction liquide/liquide.

L'extraction par sorption sur barreau magnétique ou, en anglais, Stir bar sorptive extraction (SBSE) est une technique d'extraction fréquemment utilisée dans le domaine biomédical, les domaines de l'environnement et de l'alimentation. Elle permet d'extraire des quantités extrêmement petites d'analytes dans une matrice sans utiliser de solvants. L'extraction est effectuée à l'aide d'un barreau magnétique enrobé d'un polymère, généralement du polydiméthylsiloxane (PDMS), qui va absorber les analytes. L'extraction dépend du coefficient de partage entre le polymère et la matrice d'analyse et du ratio de leurs volumes. La désorption peut ensuite être thermique ou liquide. Généralement, cette technique est combinée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse. Cette technique est facile à appliquer et à automatiser, très flexible (le même dispositif SBSE peut être utilisé indifféremment non seulement pour l'échantillonnage en phase vapeur ou liquide), très sensible, robuste, répétable et reproductible. D'autre part, seuls quelques solvants compatibles avec PDMS peuvent être adoptés pour la désorption liquide de l'analyte, les temps d'échantillonnage sont longs lorsque des volumes importants de PDMS sont utilisés, et le coût de l'instrumentation est élevé.

2.1.2 La détection par UV-Vis ou par fluorescence

La détection par UV-Visible (UV-Vis) comme la détection par fluorescence est basée sur les phénomènes d'absorption détectés par un spectromètre. Lorsqu'une molécule absorbe un photon de fréquence appartenant au domaine de l'UV-Vis, la molécule passe de son état fondamental à un état électronique excité. Cette technique mesure l'intensité lumineuse absorbée par la molécule en fonction de la longueur d'onde. Le plus souvent, un réactif est ajouté dans l'eau à analyser, il

engendre un changement de couleur qui dépend de la concentration en molécules polluantes. Ainsi, l'intensité du signal mesurée varie en fonction de la concentration en polluants. Cette technique est souvent appelée colorimétrie. La spectroscopie par fluorescence est une technique complémentaire à la spectroscopie d'absorption UV-Vis. En effet, elle permet la mesure de l'intensité lumineuse émise par un échantillon éclairé à une certaine longueur d'onde. A l'inverse de la spectroscopie UV-Vis, la fluorescence fait donc intervenir des transitions d'états excités vers l'état fondamental impliquant des phénomènes radiatifs (émission de photons). Du fait de sa grande sensibilité, la détection par fluorescence a de nombreuses applications, notamment en biologie [11-13].

2.1.3 La chromatographie en phase liquide

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur les différentes affinités d'un composé ou d'un mélange de composés à l'égard de deux phases (stationnaire et mobile). L'échantillon est entraîné par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon à l'aide de différentes interactions. L'échantillon est adsorbé puis désorbé sur la phase stationnaire. La séparation est basée sur le principe de polarité. En effet, les composés ayant des polarités différentes ne seront pas emportés au même point par la phase mobile ce qui permettra leur distinction. Les phases mobiles utilisées sont des mélanges d'eau et d'un solvant organique miscible, souvent du méthanol, ou des combinaisons de solvants organiques (alcools, hexane ou dichlorométhane par exemple) miscibles entre eux.

2.1.4 La chromatographie en phase gazeuse

Lors d'une chromatographie en phase gazeuse, la détection peut se faire par ionisation de flamme, capture d'électrons et spectrométrie de masse. Couplée à la spectrométrie de masse, c'est l'une des techniques analytiques les plus utilisées en laboratoire. Le principe de cette technique est de séparer les différents constituants du mélange au sein du chromatographe puis de les analyser grâce au spectromètre. L'échantillon va premièrement être vaporisé et mélangé à un gaz porteur, généralement l'hélium. L'ensemble va ensuite traverser la colonne analytique, aussi appelée colonne capillaire. Les constituants sont alors séparés suivant leur polarité dans une colonne polaire et suivant leur volatilité dans une colonne apolaire. Les molécules pénètrent ensuite dans le spectromètre *via* la ligne de transfert. Couramment, les molécules subissent une ionisation par une source électronique, les ions sont séparés par un analyseur en fonction de leur rapport de masse sur charge (m/z) (spectromètre de masse). Pour terminer, les ions sont détectés proportionnellement à leur nombre grâce au détecteur. Ainsi, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS) permet de quantifier les différentes molécules d'un mélange. De plus, cette technique est très sensible et permet de détecter des molécules à des concentrations de l'ordre du ppt. Le schéma de principe de cette technique est montré sur la [Figure 4](#).

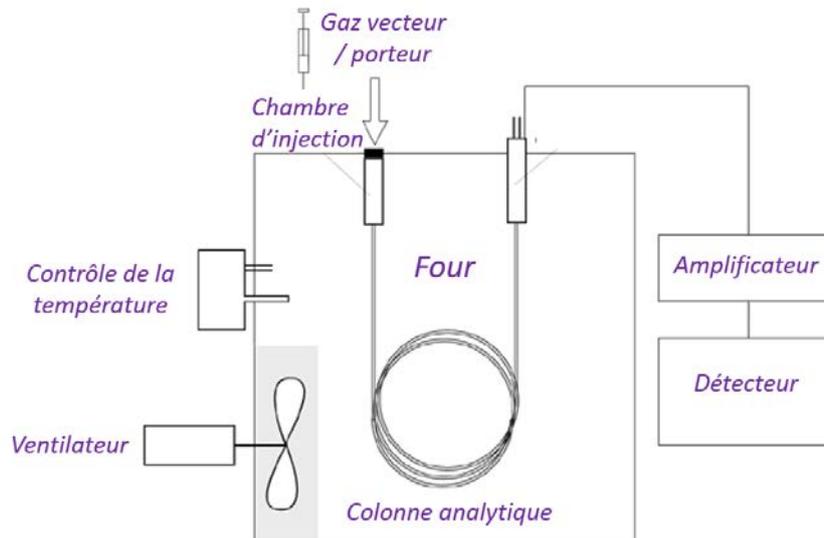


Figure 4 : Schéma de principe du fonctionnement de la chromatographie en phase gazeuse

Les méthodes d'analyse traditionnelles basées sur des échantillonnages ponctuels sont efficaces, mais également longues et onéreuses. De plus, elles reflètent la situation à un endroit et à un temps donné et ne sont donc pas représentatives spatialement et temporellement de la qualité des eaux. Les méthodes d'analyse en laboratoire ne permettent pas un contrôle fréquent voire en continu. Or, les concentrations varient dans l'espace et dans le temps en fonction des conditions climatiques et des différents rejets dans l'environnement notamment. Ainsi, une dégradation de la qualité de l'eau peut avoir cours entre deux prélèvements à l'insu de tous. En matière d'échantillonnage de la qualité des eaux, les techniques de suivi en continu offrent d'autres opportunités en permettant d'acquérir une information plus fine sur le comportement temporel des polluants.

2.2 Méthodes d'analyse en continu

L'analyse en continu permet de contrôler la qualité des eaux en temps réel. Elle présente l'avantage notamment d'acquérir des données représentatives des variations du milieu, par comparaison aux campagnes de prélèvements ponctuels qui, comme énoncé ci-dessus, peuvent passer à côté de pics de concentration. Les matrices intégratrices (SBSE par exemple) permettent quant à elles d'obtenir les concentrations moyennes en polluants, ce qui constitue une information intéressante mais ne permet pas non plus de repérer les pics de pollution (Figure 5).

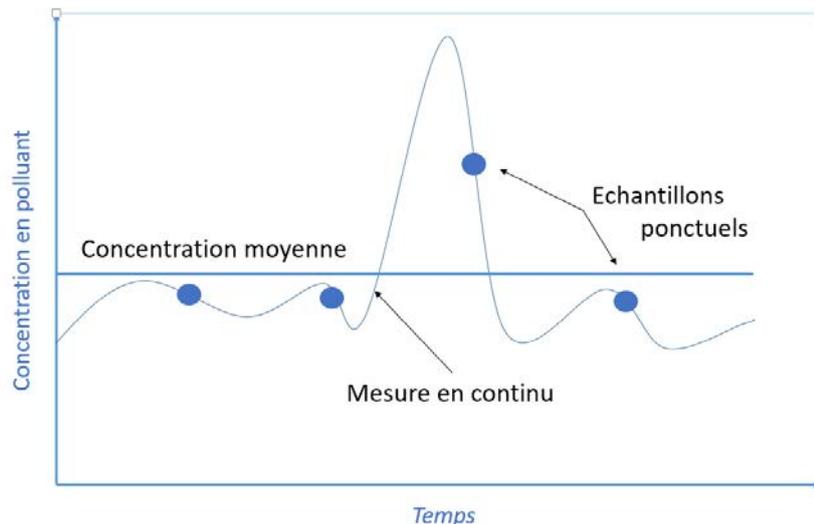


Figure 5 : Schéma des différentes approches possibles pour la surveillance de la qualité de l'eau

Dans cette partie vont être évoqués des capteurs et analyseurs qui permettent de mesurer en continu la qualité des eaux. Cette liste n'a pas pour objectif d'être exhaustive, mais de donner un aperçu de ce qui existe actuellement.

Les capteurs et instruments de mesure en continu peuvent être classés en deux catégories :

- les appareils en ligne : un analyseur en ligne gère le prélèvement d'un échantillon et quantifie ensuite le paramètre recherché.
- les appareils *in situ* : le capteur (ou sonde) est relié à un transmetteur (ou contrôleur) ou fonctionne de manière autonome avec des batteries internes

2.2.1 Analyseurs en ligne

Il existe deux types d'analyseurs en ligne : les analyseurs avec réactifs et les analyseurs sans réactifs. Le principe de mesure des analyseurs en ligne sans réactif repose sur un principe physique de l'absorption dans l'UV-visible et/ou la fluorescence UV. Ils permettent la mesure des paramètres physico-chimiques, des nitrates de la matière organique, de la chlorophylle et des hydrocarbures notamment les HAP. Bien que ces analyseurs ne nécessitent pas de réactifs pour déterminer les concentrations des espèces recherchées, le nettoyage des cellules optiques et le zéro sont souvent réalisés au moyen d'une solution d'acide diluée et d'eau distillée. Cette solution est à changer tous les 1 à 4 mois selon la fréquence d'utilisation et le type d'analyseur.

Le principe de mesure des analyseurs avec réactifs est soit la potentiométrie avec l'utilisation d'électrodes sélectives, soit la titrimétrie (dosage acide base par exemple), soit la colorimétrie (réaction chimique suivie d'une mesure spectrométrique) ou encore l'oxydation (chimique ou thermique) suivi d'une détection (oxygène dissous, détecteur infrarouge spécifique du CO₂). Pour des applications en eau de mer, des analyseurs en ligne ont été développés pour être immergés totalement (*in situ*). Les analyseurs avec réactifs permettent la mesure des nutriments, des métaux

et des micropolluants organiques dont les hydrocarbures. Pour ces derniers, la mesure se fait par détection optique précédée d'une étape d'extraction.

2.2.2 Capteurs *in situ*

Les sondes *in situ* disponibles dans le commerce sont des sondes immergeables vendues, soit seules soit avec un boîtier transmetteur pouvant accueillir une ou plusieurs sondes. Les sondes et capteurs sont de différents types : autonome, poste fixe, sur canalisation, en dérivation, etc. Les principes de mesure des sondes pour les paramètres physico-chimiques (pH et conductivité entre autres) peuvent être légèrement différents (notamment dans les cas de l'oxygène dissous et de la turbidité). Parmi ces différentes techniques, les capteurs potentiométriques, comme leur nom l'indique sont basés sur la mesure du potentiel électrochimique, celui-ci variant en fonction de la concentration des molécules à détecter. Les capteurs ampérométriques mesurent l'intensité du courant en solution, et les capteurs voltamétriques quant à eux étudient le flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation d'une molécule suite à l'application d'une différence de potentiel.

Pour les autres paramètres comme les nitrates, la matière organique, la chlorophylle, les cyanobactéries ou les HAP, les sondes se basent sur le principe physique de l'absorption dans l'UV-Vis ou la fluorescence UV. Il existe 2 principaux types de mesure pour ces paramètres :

- la mesure à une ou plusieurs longueurs d'onde prédéterminées
- la mesure sur l'ensemble du spectre UV-visible. Une décomposition du signal ou un modèle de régression multilinéaire permet ensuite de déterminer les concentrations des différentes espèces après étalonnage avec des échantillons analysés au laboratoire.

Les micropolluants pour lesquels il existe une sonde *in situ* sont les hydrocarbures notamment les HAP ainsi que des métaux. Dans le cas des métaux (Cu, Cd, Pb, Zn, Mn, Fe), il existe une seule sonde de mesure *in situ* ; la sonde VIP d'Idronaut. Le principe de mesure utilisé est la voltampérométrie anodique cyclique à impulsions carrées surimposées. Elle associe les techniques d'ampérométrie et de voltamétrie. Les limites de détection atteintes sont très faibles, de l'ordre de quelques ng.L^{-1} . En ce qui concerne les HAP et les hydrocarbures de façon générale, il existe principalement 5 fabricants / distributeurs de sondes *in situ* : AquaMS, Chelsea Technologies Group, Contros, Hach Lange et Trios. La sonde Chelsea Technologies Group est principalement déployée en eaux marines pour la détection de pollution par le pétrole, alors que la sonde Trios est déployée largement en eaux marines et en eaux douces (notamment sur les captages d'eaux potables en amont des stations de traitement d'eau) [14]. La sonde Chelsea Technologie Group permet de détecter les BTEX à des concentrations comprises entre 3 ppb et 50 ppm par exemple [15] mais sans sélectivité.

Il existe également quelques appareils portables permettant des mesures *in situ* rapides. Il en existe pour les paramètres physico-chimiques, la détermination des composés organiques, des nitrates ou des algues par exemple. L'Ifremer a notamment développé un analyseur de terrain (*Figure 6*) pour la mesure des paramètres chimiques de l'eau de mer (pH, pCO_2 , sels nutritifs, Fe(II)/Fe(III), sulfures, etc...). Le CHEMINI (CHEMical MINIaturized Analyzer) est un dispositif modulable et peut donc servir aussi bien dans le cadre de la surveillance de l'environnement côtier que dans celui des analyses grand fond, c'est-à-dire jusqu'à 6000 m de profondeur.

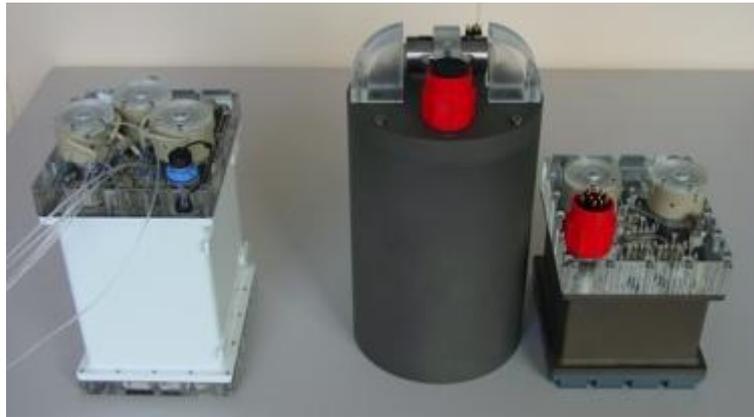


Figure 6 : Chemini surface et grand fond [8]

L'inconvénient majeur de la plupart des outils permettant un contrôle continu est que leur limite de détection est relativement élevée. Ainsi, ils ne sont pas toujours suffisamment sensibles pour permettre la détection de polluants en faibles concentrations. De ce fait, la qualité de l'eau peut être un frein à l'utilisation de la mesure sur site. En effet, une eau polluée mais faiblement ne peut pas être contrôlée par ces appareils. Pour certaines méthodes conventionnelles de chromatographies telles que la chromatographie liquide haute performance, la chromatographie gazeuse, et la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, des étapes de prétraitement et de pré-concentration préalables sont généralement exigées. D'autres méthodes comme les capteurs à microbalance de cristal de Quartz ou comme la méthode ELISA permettent la mesure directe des COV (Composés Organiques Volatils) mais elles induisent encore des procédures opérationnelle complexes et ne peuvent détecter qu'un élément cible à la fois [16].

Ainsi, le recours à des techniques innovantes pour le diagnostic de la qualité aquatique est une nécessité afin d'appréhender de façon plus globale les effets des multiples contaminations qui s'exercent parfois à des teneurs infimes. Dans le cadre de cette thèse, les capteurs optiques ont été choisis pour tenter de répondre à cette problématique.

3. Capteurs optiques

Les capteurs optiques forment une catégorie de capteurs parmi la multitude existante basée sur des principes de détection optique. De manière générale, un capteur est un dispositif qui permet la conversion d'une grandeur physique observée en une grandeur normée qui peut être traitée et interprétée. Il est fréquent de confondre les termes capteur et transducteur, or, le transducteur est l'élément actif du capteur qui convertit l'information physique externe (le mesurande) en donnée traitable (la mesure). Ainsi, un capteur est constitué au minimum d'un transducteur. Les principales caractéristiques d'un capteur sont son étendue de mesure, sa sensibilité, sa résolution, sa précision, sa rapidité ou encore sa linéarité. La variété des types de capteurs est très importante : il existe des capteurs actifs, passifs, de contact ou de proximité, des capteurs logiques analogiques ou numériques, des biocapteurs, des capteurs de pression, de température ou encore de déplacement. Ainsi, les domaines d'application des capteurs sont également nombreux et diverses, tels que la télécommunication, l'environnement, l'agroalimentaire et la défense par exemple. Dans le cadre de

ce travail de thèse, notre intérêt se portera sur les capteurs optiques qui font partis de la famille des capteurs physiques, au même titre que les capteurs thermiques ou électriques. Un capteur optique est un dispositif constitué d'une source lumineuse, d'éléments optiques tels que des lentilles ou des miroirs et d'un photodétecteur. Vont être présentés maintenant quelques exemples de techniques de détection optique classées en deux catégories : les méthodes réfractométriques et les méthodes spectroscopiques.

3.1 Méthodes réfractométriques

En optique, le phénomène de réfraction se produit lorsqu'un rayon lumineux passe d'un milieu de propagation homogène et transparent à un autre. La direction de propagation du rayon va être modifiée à l'interface entre les deux milieux, que l'on nomme alors plan d'incidence ou dioptre. Cette déviation du rayon est due au fait que les milieux transparents possèdent des réfringences différentes. Cette propriété se traduit par des indices de réfraction différents (valeurs numériques). L'indice de réfraction (n) est défini par le rapport entre la vitesse de la lumière se propageant dans le vide et celle de la lumière dans le milieu considéré ($n = c/v$). Ainsi, l'indice de réfraction est une valeur qui permet de décrire le comportement de la lumière dans un milieu homogène et transparent autre que le vide.

Les techniques de détection réfractométriques mesurent la variation de l'indice de réfraction d'un milieu produite par le mesurande. Nous allons à présent énumérer quelques-unes de ces méthodes.

3.1.1 L'Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique non-destructive d'analyse de surface qui étudie le caractère vectoriel du champ électromagnétique. Ainsi, cette technique repose sur la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux après réflexion sur une surface plane. En effet, quand un faisceau lumineux polarisé arrive sur une surface, il est en partie réfracté et en partie réfléchi (*Figure 7*). La polarisation du faisceau réfléchi est modifiée en fonction des propriétés structurales et optique du milieu considéré.

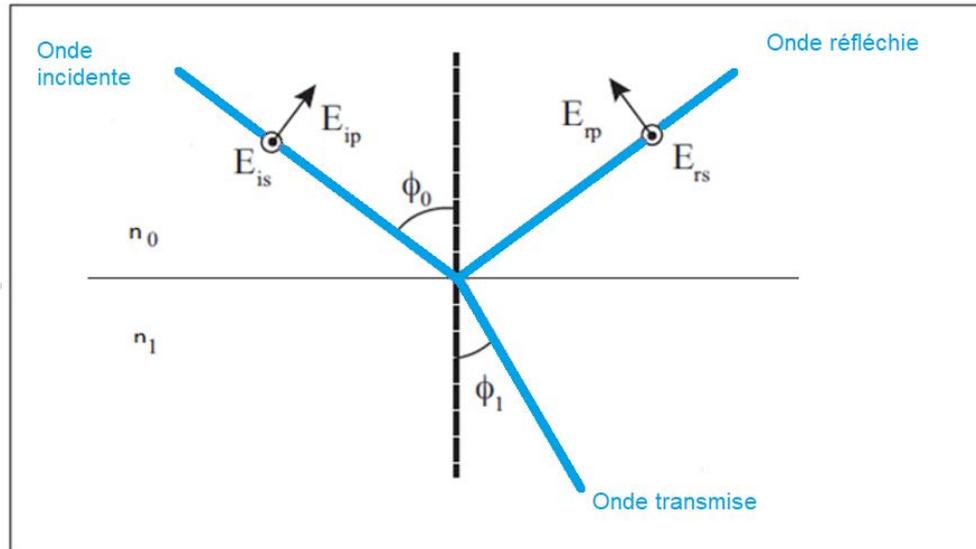


Figure 7 : Schéma de principe de l'ellipsométrie

Cette technique est principalement utilisée pour déterminer l'épaisseur et les constantes optiques (n , k) des couches minces. Les domaines d'application de l'ellipsométrie sont nombreux, nous pouvons citer notamment l'optoélectronique, les semi-conducteurs, le photovoltaïque, la chimie de surface, les biotechnologies ou encore les nanotechnologies [17]. Cette technique, permettant de détecter des changements d'indice de réfraction de l'ordre de 10^{-3} RIU (Refractive Index Unit), est employée pour la détection de gaz. En effet, lorsque les molécules d'un gaz s'absorbent sur un matériau poreux par exemple, l'indice de réfraction de ce matériau va varier [18, 19]. L'ellipsométrie permet également de déterminer les variations d'épaisseur d'une couche mince sous l'effet de la chaleur par exemple. Elle permet aussi de mesurer les variations d'indice de réfraction et d'épaisseur d'une biocouche à différents temps d'interaction entre un substrat fonctionnalisé et une solution contenant des biomolécules. Ainsi, une biodétection in situ, rapide et sensible est possible [20].

3.1.2 L'Interférométrie

Comme son nom l'indique, l'interférométrie utilise le phénomène d'interférence des ondes lumineuses dans le cadre de l'optique mais, le phénomène est le même pour les ondes acoustiques. Ce phénomène résulte de la superposition en tout point de l'espace de deux ondes monochromatiques synchrones (de même fréquence) et cohérentes (présentant une différence de phase constante).

Les interféromètres sont utilisés dans de nombreux domaines allant de l'acoustique sous-marine à l'astronomie en passant par la mécanique. Ils peuvent être classés en deux catégories : les interféromètres à division de front d'onde ; comme les fentes d'Young et les miroirs de Fresnel par exemple, et les interféromètres à division d'amplitude tels que les interféromètres de Michelson, de Fizeau, de Fabry-Perot ou encore l'interféromètre de Mach-Zehnder [21]. Ce dernier est d'ailleurs souvent utilisé actuellement pour le développement de capteurs optiques. En effet, ces interféromètres permettent la mesure de l'indice de réfraction avec une grande sensibilité ($10^{-6} - 10^{-8}$ RIU) [22, 23]. Ils sont constitués d'un guide d'onde dans lequel se propage la lumière avant d'être divisée par une jonction Y en deux faisceaux le long de deux bras parallèles : l'un servant pour la

référence, l'autre pour la détection. Les deux bras, et donc les deux faisceaux, se rejoignent ensuite par le biais d'une nouvelle jonction Y (*Figure 8*). Lorsque le bras de détection est mis en présence d'un élément cible (molécule chimique par exemple) la variation de l'indice de réfraction du milieu induit un décalage de phase du faisceau parcourant ce bras par rapport à celui parcourant le bras de référence.

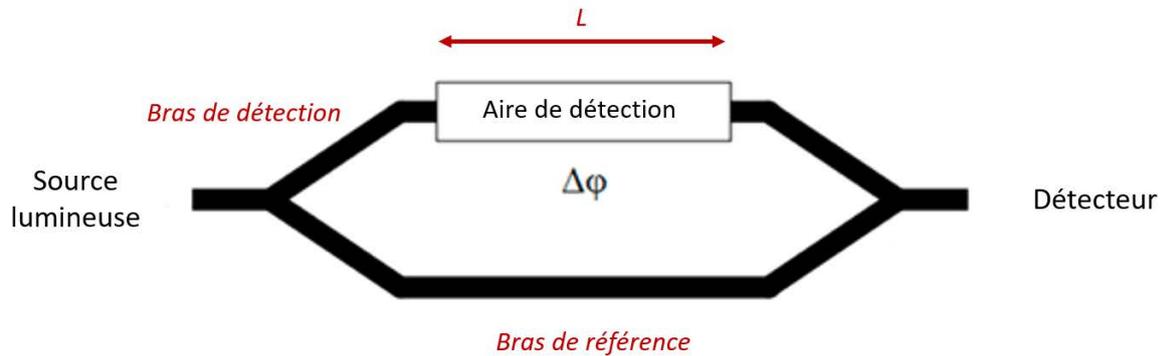


Figure 8 : Schéma de principe d'un interféromètre de Mach Zehnder

3.1.3 La résonance plasmonique de surface

Un faisceau lumineux irradiant une nanoparticule métallique peut faire osciller les électrons libres de conduction de la nanoparticule par rapport à leur état d'équilibre. Il se produit alors un transfert d'énergie de la lumière vers les électrons libres. La description de ce phénomène a nécessité la création du concept de plasmon qui a été défini comme suit par Pines : « un plasmon est une quasi-particule quantique représentant les excitations ou modes élémentaires des oscillations de densité de charge dans un plasma » [24]. Autrement dit, un plasmon de surface correspond à l'oscillation d'électrons libres à l'interface entre un métal et un diélectrique. Les plasmons peuvent être de surface localisés, délocalisés ou propagatifs suivant les dimensions des nanoparticules métalliques. Les plasmons sont générés sous certaines conditions qui font intervenir l'indice de réfraction du diélectrique, les permittivités relatives du métal et du diélectrique, l'angle d'incidence du faisceau lumineux, sa longueur d'onde et la direction de polarisation.

Les capteurs à SPR (Surface Plasmon Resonance) sont essentiellement utilisés pour la détection optique de molécules sur une surface métallique fonctionnalisée. En effet, la présence de molécules bio-chimiques à l'interface entre le métal et le milieu à analyser va induire une modification de l'indice de réfraction du milieu et provoquer un changement de la longueur d'onde de résonance des plasmons à angle d'incidence fixe ou d'angle de résonance à longueur d'onde fixe (*Figure 9*). Ainsi, les biocapteurs à SPR sont très fréquemment utilisés du fait de leur capacité à détecter des interactions biomoléculaires en temps réel [25].

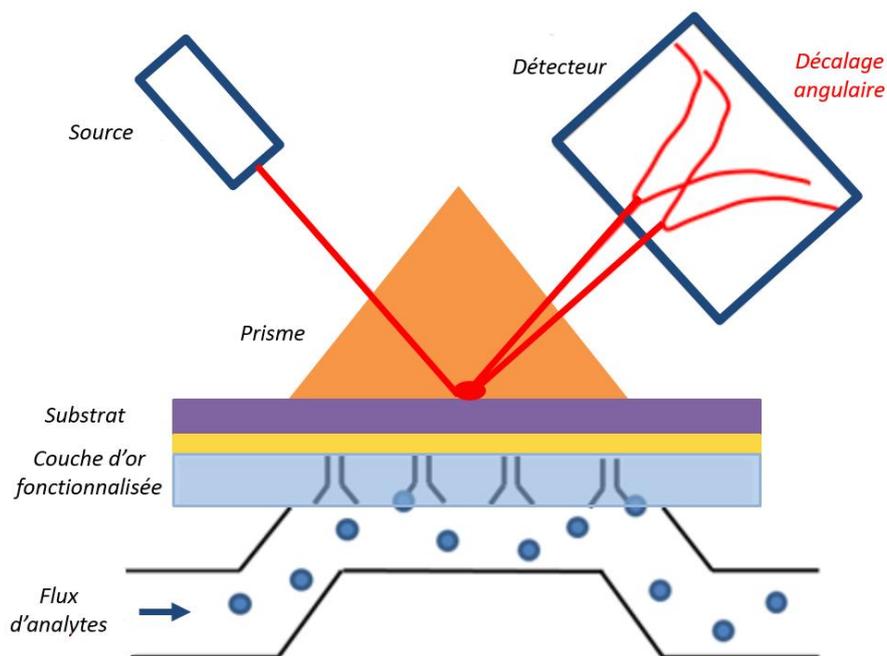


Figure 9 : Schéma de principe d'un capteur SPR [26]

3.2 Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie, ou spectrométrie, est l'étude du spectre électromagnétique résultant de l'interaction entre une molécule et un rayonnement électromagnétique. Les méthodes spectroscopiques permettent ainsi de déterminer les caractéristiques énergétiques et géométriques des molécules en sondant la matière en fonction de la longueur d'onde. Elles sont donc souvent utilisées pour déterminer les structures moléculaires. La spectroscopie est utilisée dans de nombreux domaines (astronomie, chimie et physique nucléaire par exemple) et il existe une grande diversité de méthodes spectroscopiques comme la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), les spectroscopies ultraviolet-visible (UV-Vis) et infrarouge (IR) ou la spectrométrie gamma qui couvrent différents domaines de longueur d'onde. Dans le cadre de ce chapitre, nous allons nous intéresser à quelques méthodes utilisées pour la détection optique.

3.2.1 La spectroscopie par luminescence

La luminescence est la propriété qu'ont certaines substances (luminophores) de restituer sous forme de photons d'énergie ($E = h\nu$, lumière d'émission) d'origine non thermique une partie de l'énergie (lumière d'excitation) qu'elles ont absorbé au cours d'une excitation d'origine diverse. La luminescence représente donc le phénomène d'émission d'un rayonnement électromagnétique se produisant lors du passage d'une molécule d'un état excité à un état d'énergie moins élevée. Suivant le temps qui sépare l'excitation de l'émission, on parlera de différents types de luminescence. La luminescence peut être provoquée par divers processus d'excitation qui lui donneront une dénomination spécifique. Ainsi, la chimiluminescence est provoquée par une excitation de type chimique. Les capteurs optiques utilisant le processus de luminescence fonctionnent par détection avec marquage, les molécules cibles étant repérées par leur interaction avec des molécules marqueurs. A une certaine longueur d'onde, les molécules fluorescentes vont absorber de l'énergie

lumineuse et la restituer à une autre longueur d'onde. C'est sur ce principe que fonctionne la détection de la molécule unique qui permet d'accéder aux hétérogénéités statique et dynamique. La détection par luminescence et en particulier utilisée pour la fabrication de capteurs de gaz avec des limites de détection inférieures aux ppm [27]. Une récente étude, a également montré que cette technique pouvait être utilisée à des fins environnementales, pour détecter des molécules en milieu aqueux. En effet, des molécules de triclosan (TCS), un antimicrobien courant, ont été détectées dans des solutions aqueuses [28].

3.2.2 La spectroscopie infrarouge

La spectroscopie, ou spectrométrie, infrarouge (IR) est une technique d'analyse très répandue, basée sur l'absorption des radiations dont la majorité des applications concernent le moyen-infrarouge (MIR) qui s'étend entre 2,5 et 25 μm . En effet, le MIR est le domaine de vibrations spectrales de la plupart des molécules organiques. Or, ce sont les niveaux d'énergie vibrationnels des groupements fonctionnels de ces molécules qui vont absorber le rayonnement électromagnétique. En effet, si nous considérons, à titre d'exemple, deux atomes engagés dans une liaison vibrent l'un par rapport à l'autre, s'ils sont de nature différente, ils constituent un moment dipolaire oscillant à la même fréquence que cette liaison (Figure 10). Autrement dit, la condition pour que le rayonnement soit absorbé est qu'il y ait accord entre la fréquence de vibration du mode considéré et du rayonnement incident. Cette condition peut également être exprimée par l'équation suivante :

$$h\nu_0 = \Delta E = E_2 - E_1 \quad \text{Equation 1}$$

Où h est la constante de Planck, ν_0 représente la fréquence du rayonnement incident et ΔE la différence d'énergies entre deux niveaux quantiques. Deux principaux types de vibrations atomiques sont à l'origine de l'absorption du rayonnement IR par les molécules organiques :

- Les vibrations de valence ou d'élongation, elles peuvent être symétriques ou antisymétriques.
- Les vibrations de déformations angulaires

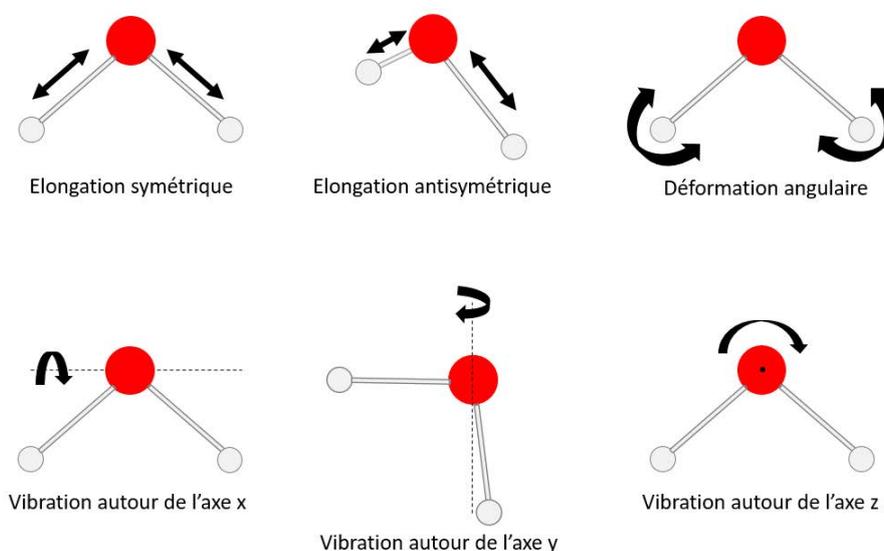


Figure 10 : Schéma figurant les différentes vibrations possible d'une molécule

Pour modéliser les vibrations des liaisons, on assimile les molécules à des oscillateurs harmoniques, autrement dit, un ensemble formé par deux masses réunies dans le plan par un ressort. La fréquence de vibration dépend donc de la masse des atomes et des forces de liaisons et est donnée par la loi de Hooke (Equation 2).

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

Avec k la constante de raideur du ressort (N.m^{-1}) ou constante de force de la liaison ici et μ la masse réduite du système ($\mu = (m_1 m_2) / (m_1 + m_2)$, kg) où m_1 et m_2 sont les masses des atomes liés. Ainsi, chaque mode de vibration est caractéristique d'un groupe fonctionnel de la molécule.

L'introduction du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTIR a grandement contribué aux avancées de la spectrométrie. Au sein de cet appareil, une source émet un faisceau de lumière infrarouge qui traverse un interféromètre de Michelson formé d'une lame séparatrice pour diviser le faisceau en deux. Un des deux faisceaux ainsi formés est réfléchi sur un miroir fixe tandis que le second est transmis vers un miroir mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés sur la lame séparatrice (Figure 11).

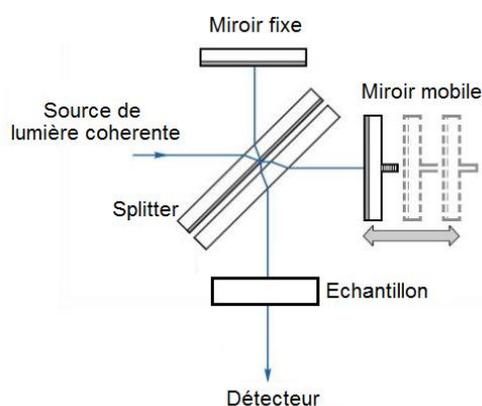


Figure 11 : Schéma de l'interféromètre de Michelson dans sa configuration pour la spectroscopie FTIR [29]

Le faisceau sortant de l'interféromètre est dirigé sur l'échantillon et son intensité est mesurée par un détecteur. La transformée de Fourier intervient à ce stade pour convertir le signal obtenu en spectre infrarouge. Cette opération permet de représenter en fréquence (développement sur une base d'exponentielles) des signaux qui ne sont pas périodiques. Il s'agit de l'analogue des séries de Fourier pour les fonctions périodiques (développement sur la base de fonctions sinusoïdales). Une fonction non périodique pouvant être considérée comme une fonction dont la période est infinie.

3.2.3 La spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non-destructive d'analyse vibrationnelle de la matière. Elle doit son nom à la diffusion Raman qui elle-même le doit au physicien Sir C.V. Raman qui a découvert ce phénomène d'émission lumineuse inélastique. En effet, au cours d'une interaction entre un

faisceau lumineux et de la matière, une partie de l'énergie lumineuse va être réfléchié ou absorbée et le reste diffusé. Les photons diffusés possèdent alors différentes propriétés :

- Le photon émis possède la même fréquence que le photon incident, on parle alors de diffusion élastique dite Rayleigh, c'est le cas le plus courant.
- Le photon émis possède une fréquence différente de celle du photon incident, on parle alors de diffusion inélastique dite Raman, elle se produit beaucoup moins fréquemment que la diffusion élastique (1 photon sur 10^{11} à 10^{14} photons incidents). Si la fréquence est supérieure, le décalage de la longueur d'onde vers le rouge est nommé décalage de Stokes. On parle de décalage anti-Stokes lorsque la fréquence du photon émis est inférieure et le décalage de la longueur d'onde est alors vers le bleu. La diffusion Raman concerne un photon sur un million environ.

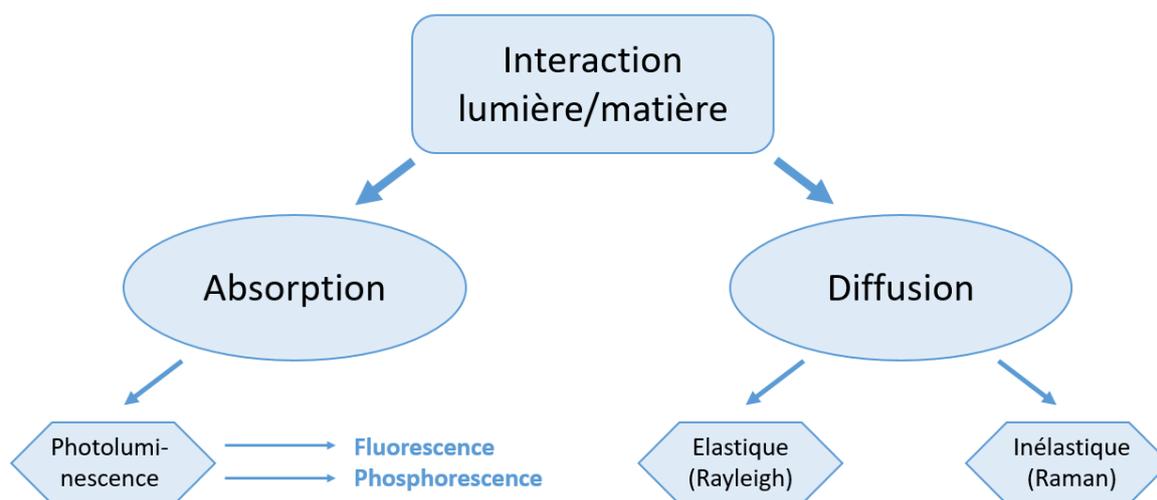


Figure 12 : Schéma des différents phénomènes d'interactions possibles entre la lumière et la matière

La spectroscopie Raman consiste donc à exciter un matériau avec une puissante source lumineuse monochromatique de fréquence connue, un laser généralement. La radiation réémise par le matériau est collectée et analysée par un détecteur. Les fréquences de vibrations Raman correspondent aux décalages entre les fréquences de diffusion observées et la fréquence du rayonnement de la source excitatrice. Ainsi, dans le spectre de surface obtenu, les positions de bandes (cm^{-1}) correspondent aux fréquences de vibration caractéristiques des liaisons moléculaires. L'intensité de ces bandes (u.a) est reliée au nombre de molécules diffusantes ainsi qu'au mode de vibration. En effet, chaque liaison vibre à une fréquence qui lui est propre et qui dépend des atomes qui la constitue et de son type (liaison covalente par exemple). La spectroscopie Raman est complémentaire de l'analyse en infrarouge car les règles de sélection régissant les différents modes de vibrations observables d'un même système sont différentes.

3.2.4 Les spectroscopies par ondes évanescentes

Une onde évanescente est une onde plane qui apparaît lorsqu'un faisceau infrarouge arrive sous une certaine incidence à l'interface entre le milieu de propagation possédant un indice de réfraction

élevé (n_2) et le milieu extérieur moins réfringent ($n_2 > n_1$). Ainsi, le faisceau lumineux est totalement réfléchi à l'interface ; c'est le phénomène de réflexion totale interne. Cependant, une partie du champ électromagnétique va se propager dans le milieu d'indice inférieur (n_1), nommé champ évanescent car son intensité décroît exponentiellement dans le milieu extérieur (n_1).

La spectroscopie par ondes évanescentes repose donc sur l'interaction des substances à détecter avec le champ évanescent. Ainsi, il est possible de cibler des molécules à détecter en choisissant une longueur d'onde spécifique. La détection des molécules se traduira par une modulation de l'intensité lumineuse provoquée par l'absorption de l'onde évanescente par les molécules à détecter. Cette modulation est liée à la nature et à la concentration des molécules. L'interaction entre les substances présentes et l'onde évanescente est proportionnelle à la longueur de pénétration (d_p) de l'onde évanescente dans le milieu extérieur, elle-même reliée à la géométrie et aux propriétés optiques de l'élément de réflexion où est injectée la lumière (milieu de propagation). A trois fois la longueur de pénétration de l'onde évanescente, le champ évanescent n'est plus qu'à 5 % de sa magnitude initiale [30]. La longueur de pénétration est donnée par l'équation suivante où λ est la longueur d'onde du faisceau optique, θ l'angle d'incidence et n_1 et n_2 les indices de réfraction du prisme et de l'échantillon respectivement [4, 16, 31, 32].

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}} \quad \text{Equation 3}$$

Les capteurs optiques à onde évanescente peuvent être réalisés avec des fibres optiques (FEWS, Fiber Evanescent Wave Spectroscopy), des guides d'onde ou des plateaux ATR (Attenuated Total Reflectance).

La spectroscopie FEWS est très répandue pour la détection optique dans le moyen infrarouge car elle permet d'amener le faisceau infrarouge directement dans le milieu à analyser. Une mesure rapide, *in situ* et en continu est ainsi rendue possible. La spectroscopie ATR est une technique d'analyse simple, polyvalente et non destructive. Elle est couramment utilisée pour la détection de molécules organiques. L'élément de réflexion est ici un prisme parallélépipédique qui peut-être en silicium ou en germanium mais les plus utilisés sont les prismes en ZnS et ZnSe car les longueurs de pénétration de l'onde évanescente obtenue sont supérieures et leur coût relativement peu élevés.

Les capteurs basés sur la spectroscopie ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared) sont très répandus également, ils sont efficaces mais leur sensibilité est limitée par la faible interaction entre le champ évanescent et les molécules à détectées. En effet, cette interaction est liée au nombre de réflexions se produisant dans le prisme qui est généralement de l'ordre de 10. Le nombre total de réflexions peut être modifié en faisant varier la géométrie de l'élément interne de réflexion et l'angle d'incidence θ . Soit l_{IRE} et e , respectivement la longueur et l'épaisseur de l'IRE, le nombre de réflexions est alors déterminé par l'équation suivante [4].

$$N = \left(\frac{l_{IRE}}{e} \right) \cot \theta \quad \text{Equation 4}$$

Ainsi, il a été montré qu'en augmentant le nombre de réflexions dans un prisme de ZnSe de 8 à 50, la valeur de la limite de détection est divisée par environ six [33]. Néanmoins, les points d'interaction sont très localisés et peu nombreux contrairement aux autres capteurs à champ évanescent tels que les FEWS où les réflexions sont beaucoup plus nombreuses dues à la faible épaisseur des fibres ou des guides d'onde.

4. Optique intégrée pour le MIR

Il a été expliqué précédemment que les analyses dans le domaine du moyen-infrarouge permettaient l'obtention d'informations caractéristiques et donc l'identification de nombreuses espèces chimiques, notamment les molécules organiques. De plus, deux fenêtres de transmission atmosphériques sont présentes dans ce domaine ce qui le rend attractif dans le cadre des applications environnementales. L'environnement n'est pas le seul domaine à s'intéresser au MIR. En effet, avec le développement récent d'appareils (sources, détecteurs, etc) fonctionnant dans cette gamme spectrale, de nouvelles applications ont vu le jour et ce dans une multitude de domaines d'étude. Nous pouvons citer notamment, dans le domaine médical, les biocapteurs infrarouges DIAFIR une détection de variations métaboliques par contact en quelques minutes. Ces capteurs constituent donc une aide non invasive au diagnostic médical [34].

Ainsi, il est possible de détecter simultanément, qualitativement et quantitativement, de nombreuses espèces chimiques dans le MIR. Néanmoins, le besoin se fait sentir d'améliorer encore les appareils existants et notamment de les miniaturiser. En effet, comme évoqué dans la première partie, les besoins portent aujourd'hui sur la fabrication d'appareils portatifs notamment dans le cadre du contrôle environnemental. C'est pourquoi l'optique intégrée pour le MIR s'est beaucoup développée cette dernière décennie. Nous allons voir à présent quels sont les sources lumineuses, les matériaux et les détecteurs utilisés pour l'optique intégrée dans le MIR (Figure 13).

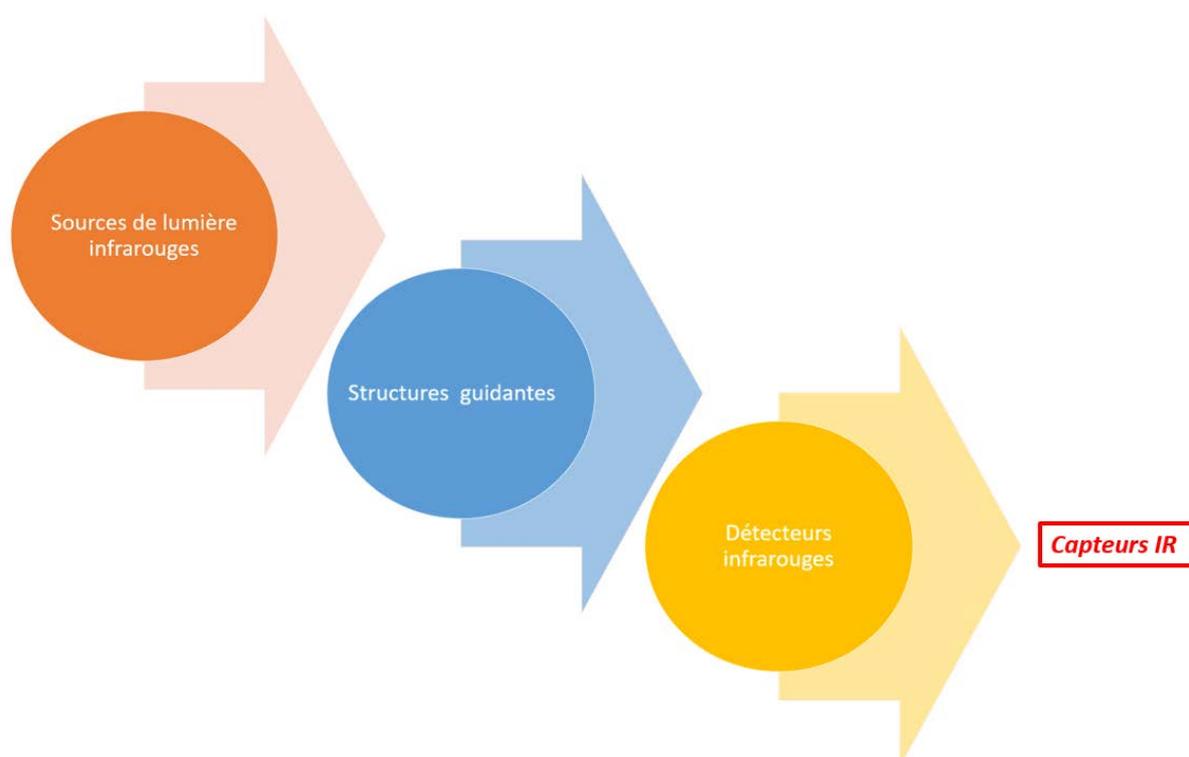


Figure 13 : Schémas des principales composantes d'un capteur IR

4.1 Sources lumineuses

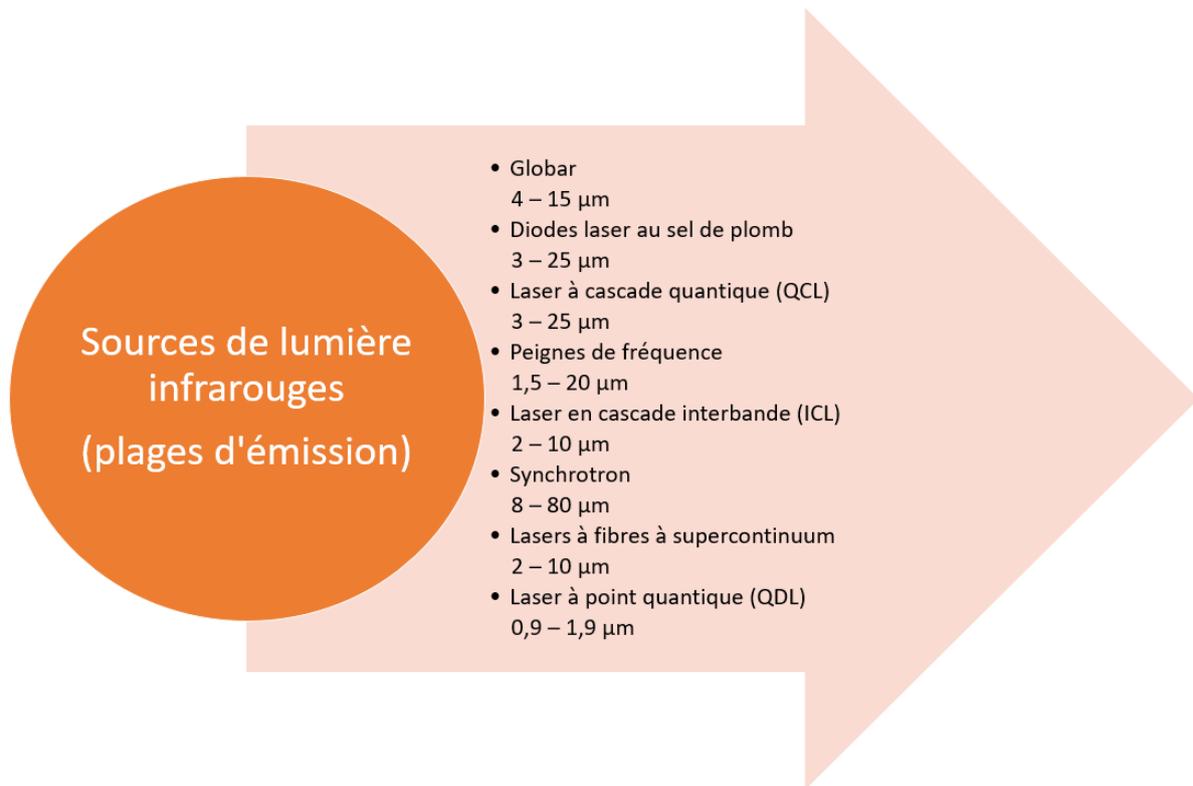


Figure 14 : Principales sources de lumières utilisés dans le domaine de l'infrarouge

Si les sources lumineuses émettant dans le visible et dans le proche infrarouge sont commercialisées, abordables et diverses (elles peuvent émettre à une longueur d'onde donnée ou être accordable par exemple), ce n'est malheureusement pas le cas dans le MIR. Une des premières sources établie pour le MIR est le laser CO_2 [35] mais ce système ne propose généralement qu'une faible variété de longueurs d'onde (entre 9 et 10,6 μm) et un encombrement important qui limite ses applications. Les Globalars, tiges en carbure de Si chauffée électriquement, sont utilisés comme sources lumineuse pour le MIR. En effet, combinés à un filtre d'interférence variable, ils émettent entre 4 et 15 μm . La révolution est venue des sources laser à cascade quantique (Quantum Cascade Laser, QCLs) [36-38]. Les diodes laser conventionnelles génèrent une radiation MIR par recombinaison électron-trou entre les bandes de conduction et de valence de semi-conducteurs appropriés ; il y a transition inter-bandes. Les QCLs quant à eux, émettent leurs radiations à partir de structures en cascade constituées d'une alternance de couches ultra fines de matériaux semi-conducteurs au sein de la même bande, la bande de conduction ; il y a transition intra-bande, également appelée inter-sous-bande. Ainsi, ces hétérostructures quantiques sont unipolaires, elles ne font intervenir que l'électron comme porteur de charges dans leurs transitions optiques. Si le terme de révolution a été employé c'est parce que l'arrivée de ces nouveaux Laser a permis de multiplier les applications dans le MIR. En effet, leur gamme d'émission est comprise entre 3 et 25 μm , soit presque l'intégralité du MIR. Cependant, les sources QCL ne sont pas encore intégrables sur puces ce qui limite l'intégration des capteurs fonctionnant dans le moyen infrarouge. Les QCL à cavités externes permettent de proposer des bandes spectrales étendues ce qui favorise la spectroscopie, mais leur compacité est un frein à leur développement. Sont apparus récemment de nouvelles sources lumineuses les sources laser à

cascade interbande (Interband Cascade Laser, ICLs) qui fonctionnent sur le même principe que les QCLs mais en utilisant des transitions inter-bandes cette fois-ci [39, 40] (Figure 15).

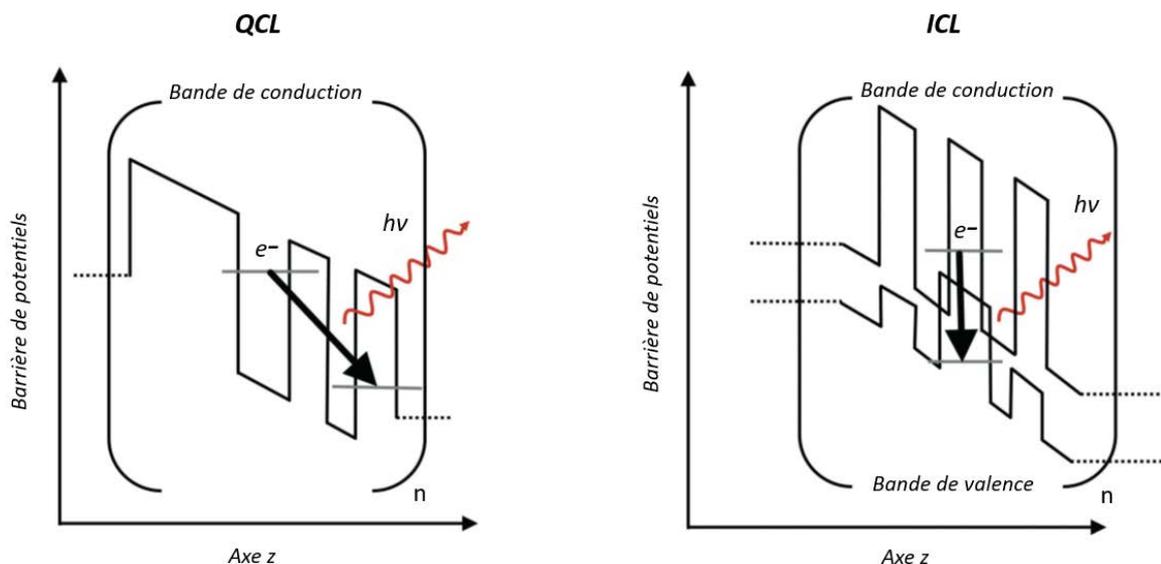


Figure 15 : Schéma simplifié des structures de bandes dans un laser à cascade quantique (à gauche) et un laser à cascade interbande (à droite) [41]

Sont couramment utilisées actuellement aussi les sources par luminescence, les sources supercontinuum ainsi que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Les sources par luminescence utilisent la luminescence émise par des ions terres rares comme Ho^{3+} , Er^{3+} , Pr^{3+} , Tb^{3+} et Dy^{3+} par exemple. Si des études ont été menées avec de telles sources [42-44], leur emploi reste limité du fait de la très faible puissance émise et leur gamme d'émission restreinte, comprise entre 3 et 8 μm . Les sources continuum, également appelées lasers blancs, sont constituées d'un laser puissant injecté dans un matériau non-linéaire. Le phénomène de supercontinuum se base sur les effets non-linéaires pour obtenir une émission de lumière cohérente possédant un spectre très élargi par rapport au faisceau laser incident. Il est le résultat d'interactions complexes entre plusieurs phénomènes physiques parmi lesquels la dispersion et la diffusion Raman notamment. Les sources continuum reposent généralement sur l'utilisation de fibres optiques et plus rarement avec des guides d'onde en optique intégrée [45-47], un avantage de ces sources est la possibilité de faire varier la largeur du spectre en modifiant la puissance du laser, par exemple. Les oscillateurs paramétriques optiques sont quant à eux des sources de lumière cohérentes et monochromatiques. Ils se servent également d'interactions optiques de nature non-linéaires pour, à partir d'une onde laser de fréquence donnée, produire deux ondes de fréquences inférieures. Les OPO sont principalement utilisés lorsqu'une très grande accordabilité des longueurs d'onde du signal est nécessaire.

4.2 Guides d'ondes et transducteurs

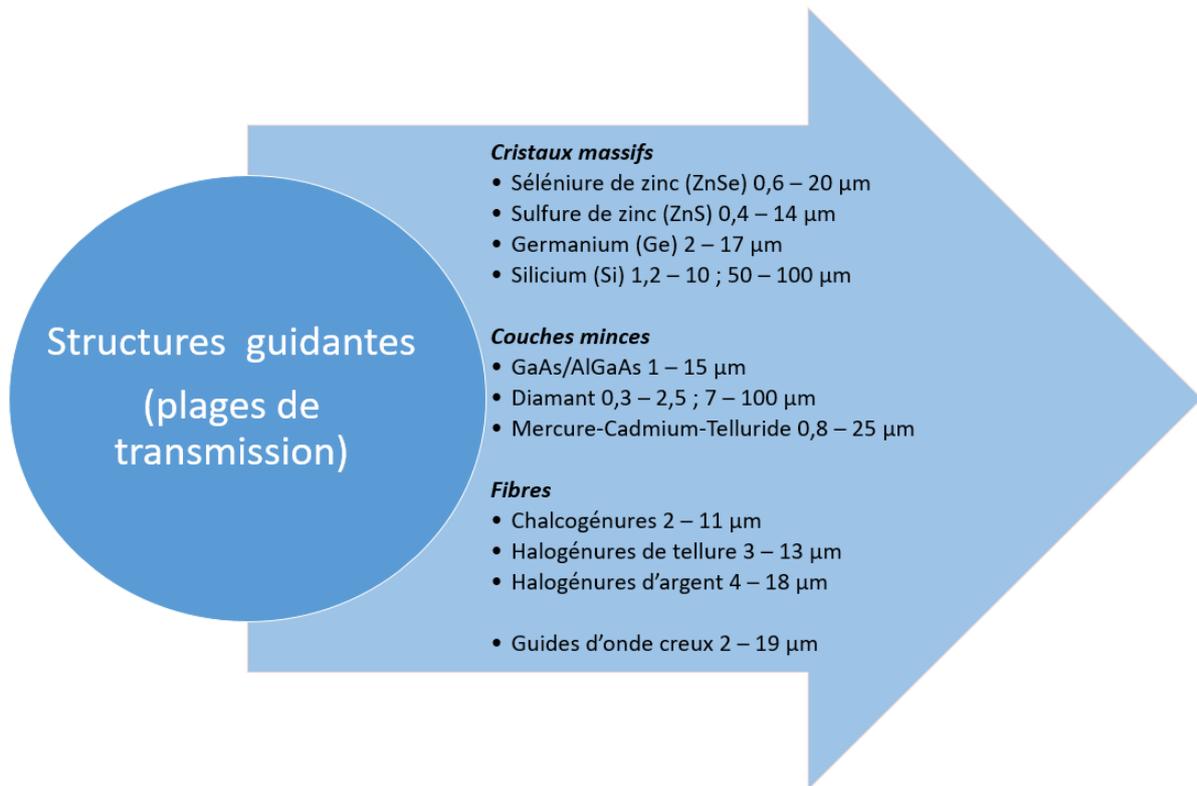


Figure 16 : Principales structures guidantes utilisées dans le domaine du moyen infrarouge

Les guides d'ondes MIR peuvent être classés en trois catégories :

- La première génération comprend les éléments de réflexions internes classiques
- La deuxième est constituée des fibres optiques transparentes dans le MIR
- La troisième est formée par les structures de couches minces

En spectroscopie infrarouge, la sensibilité de la mesure dépend grandement des propriétés physiques et optiques de l'élément de mesure que ce soit un élément de réflexion interne (IRE), une fibre optique (FEWS) ou un guide d'onde optique planaire. Ainsi, au cours des dernières décennies, la recherche pour l'obtention de guide d'onde présentant de faibles pertes optiques par propagation a donné le jour à une multitude de transducteurs de composition et de forme variées.

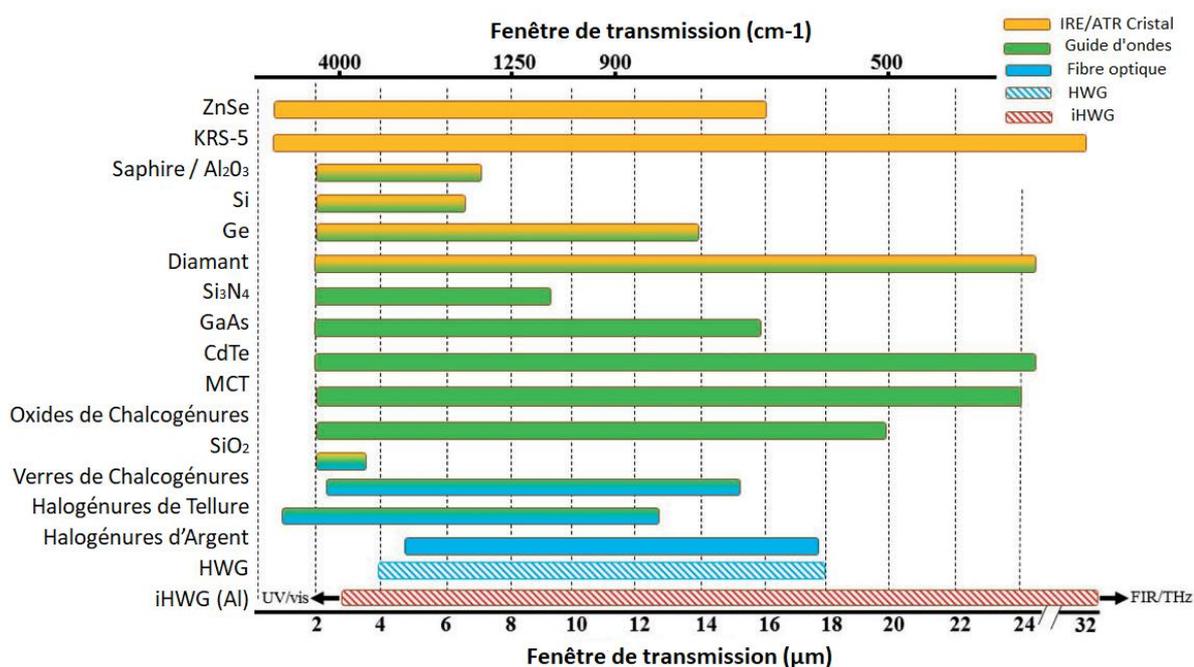


Figure 17 : Fenêtre de transmission schématisée des matériaux les plus couramment utilisés dans la fabrication des guides d'onde MIR [48]

La fenêtre de transmission accessible est évidemment un paramètre essentiel dans le choix d'un matériau pour l'optique intégrée MIR. Ainsi, le silicium (Si) est très utilisé pour la fabrication de guide d'onde mais il absorbe à partir de 8 μm ce qui limite son utilisation dans le MIR, tandis que le germanium (Ge) n'absorbe qu'à partir de 14 μm ce qui en fait un des matériaux les plus utilisés dans le domaine du MIR (Figure 17). Cependant, les paramètres optiques du matériau tels que l'indice de réfraction, l'intensité du champ évanescent et les pertes optiques de propagation potentielles sont également des facteurs à prendre en compte. L'indice de réfraction élevé du Ge, autour de 4, contribue également à son succès dans les applications MIR car il permet l'obtention de guide d'onde à fort contraste d'indices.

4.2.1 Première génération : les éléments de réflexion interne

Les éléments de réflexions internes sont le plus souvent réalisés à partir des matériaux suivants : ZnSe, ZnS, Ge, diamant, KRS-5 (TlBr-TlI) et Si et se présentent sous des formes diverses : formes trapézoïdales, de bâtonnet ou d'hémisphère [49-55]. Dans les conditions de propagation au sein d'un élément de réflexions internes classique, c'est-à-dire quand les dimensions du transducteur (IRE) sont significativement plus grandes que la longueur d'onde, des spots de champ évanescent se créent à chaque réflexion le long de l'IRE (Figure 18). Le nombre de réflexions internes augmente inversement proportionnellement à l'épaisseur du guide pour des raisons géométriques évidentes. Comme évoqué précédemment, la diminution de cette épaisseur conduit donc à une augmentation de la sensibilité de la mesure. Toutefois, si la réduction de l'épaisseur de l'IRE influe positivement sur la sensibilité elle provoque également la diminution de l'ouverture optique, entraînant généralement la diminution des photons couplés dans l'IRE. Par conséquent, le rapport signal/bruit (S/N ou SNR) sera affecté négativement. Ainsi, des détecteurs plus sensibles seront nécessaires pour compenser cet effet.

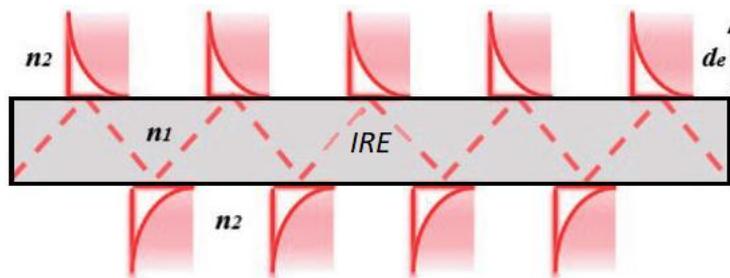


Figure 18 : Schéma représentant les réflexions au sein d'un IRE macroscopique et les ondes évanescentes qui en découlent

Les propriétés optiques (indice de réfraction, constante diélectrique) du matériau constituant l'IRE peuvent également modifier la profondeur de pénétration et l'intensité du champ évanescent. Ainsi, la diminution de l'indice de réfraction du matériau sélectionné augmente la profondeur de pénétration et, par conséquent, augmente le volume d'interactions avec les molécules à l'interface entre l'IRE et le milieu à analyser. Le rapport signal/bruit est alors affecté positivement au cours des mesures d'absorption.

Il apparaît alors évident que l'optimisation de la géométrie et des dimensions du guide ainsi que des propriétés optiques du matériau qui le compose, sont des paramètres essentiels pour maximiser la sensibilité des guides d'ondes MIR.

4.2.2 Deuxième génération : les fibres optiques

Les fibres optiques sont souvent réalisées en verres de chalcogénures [56, 57], halogénure de Tellure ou en halogénure d'Argent, elles peuvent d'être pleines, creuses, micro-structurées ou encore effilées. Leur longueur peut être de plusieurs mètres pour un diamètre de l'ordre du micromètre jusqu'à quelques centaines de micromètres. Elles apparaissent comme étant des alternatives possibles aux éléments de réflexions internes conventionnels, en tant que guides d'onde et élément de détection [58, 59]. L'utilisation de fibres optiques permet de distancer l'interface de détection de la source lumineuse et du détecteur, facilitant ainsi la conception d'un capteur pour des mesures *in situ*. Etant donné qu'une fibre optique MIR est mécaniquement souple et peut mesurer plusieurs mètres tout en conservant des pertes optiques par atténuation acceptables, l'avantage principal de la deuxième génération de guide par rapport à la première est la possibilité de guider les photons vers l'échantillon plutôt que d'amener l'échantillon au spectromètre. Ainsi, des applications à moyenne distance sont envisageables [60]. Comme énoncé en introduction, la région où la fibre sert d'élément de détection à champ évanescent en interagissant avec les molécules en surface peut être adaptée. Ainsi, la longueur de l'interaction peut être significativement prolongée ou la géométrie de la fibre conçue pour maximiser le nombre de réflexions internes. Elles sont utilisées pour réaliser des détections de molécules chimiques ou pour des applications biomédicales notamment [61]

De plus, en raison de sa symétrie de rotation, généralement, tout le champ évanescent entourant la fibre est utilisé pour générer le signal d'absorption quand les IRE classiques n'utilisent habituellement qu'un seul côté pour la mesure de détection. Les progrès des FEWS en termes de transférabilité et le potentiel des applications en télédétection ont permis des applications telles que la détermination

de vitesse de réactions chimiques [62], les biocapteurs [63] ou encore la détection de gaz [64]. Cependant, ces transducteurs restent souvent couplés à des spectromètres FT-IR. Afin d'améliorer la sensibilité des guides, l'effilage et l'aplatissement des guides à fibres optiques ont été réalisées. Néanmoins, l'affinement de l'épaisseur se limite à quelques dizaines de micromètres en général car la section amincie devient plus fragile mécaniquement. Les fibres amincies jusqu'à une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde, pour obtenir une propagation monomodale, sont réalisables mais ont une faible valeur pratique.

4.2.3 Troisième génération : les guides d'onde MIR pour l'optique intégrée

Les guides d'ondes développés dans les plateformes optiques sont parfois planaires, rubans ou bien encore sur piédestal. Quelques exemples de configuration de guides d'onde existants sont représentés sur la [Figure 19](#).

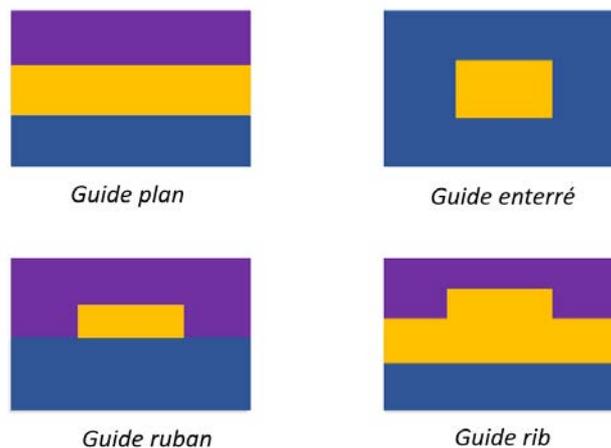


Figure 19 : Quelques géométries de guides d'onde

Comme nous l'avons vu précédemment, l'épaisseur de la plupart des guides optiques réalisés jusqu'alors dépasse grandement l'ordre de grandeur de la longueur d'onde propagée. Le nombre de réflexions étant inversement proportionnel à l'épaisseur de l'IRE, l'amincissement du guide d'onde aux dimensions de l'ordre de la longueur d'onde augmente la longueur effective du chemin d'absorption jusqu'à ce qu'un champ évanescent uniforme soit obtenu, ce qui entraîne une amélioration de la sensibilité [65]. La propagation de la lumière dans ces couches minces ne peut plus être décrite de manière satisfaisante par une série de réflexions. Les champs évanescents continus générés sont représentés par des modèles plus sophistiqués basés sur l'analyse des ondes. Les guides réalisés à ces dimensions sont communément nommés guides optiques intégrés (IOWs, Integrated Optics Waveguides) ([Figure 20](#)).

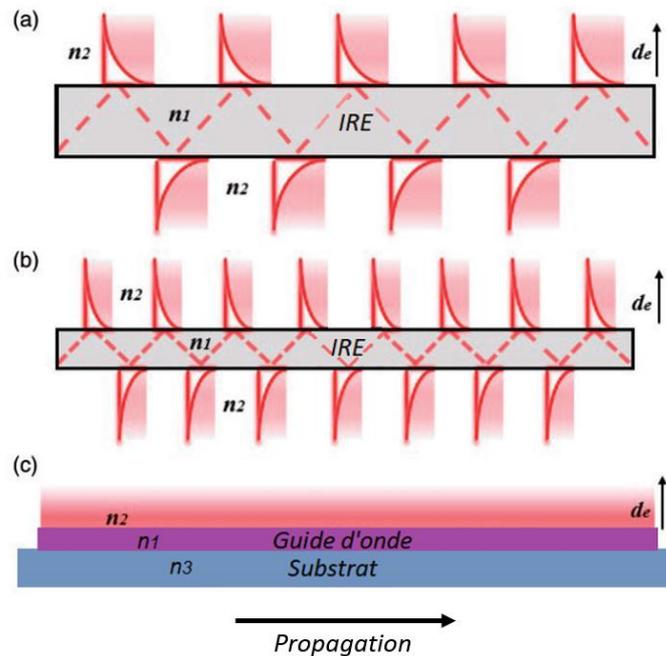


Figure 20 : Schéma représentant la propagation d'ondes/champ évanescent en diminuant l'épaisseur d'un IRE (a, b) jusqu'à obtenir un guide d'onde optique intégré fournissant un champ évanescent continu se propageant dans le milieu (c) [48]

Ainsi, les paramètres tels que le confinement du mode et la distribution latérale du rayonnement dans divers modes (TE et TM par exemple, modes transverses électrique et magnétique, respectivement) permettent aux guides optiques intégrés d'accéder à des augmentations significatives de l'intensité et de la profondeur de pénétration du champ évanescent. Ainsi, les structures des guides peuvent être adaptées aux applications visées.

Avec l'avènement des nouvelles sources et détecteurs performants dans le MIR, le nombre et la variété de guides d'onde (matériaux et structure) fonctionnant dans ce domaine de longueurs d'onde ont été décuplés [66]. Ne vont être cités ici que quelques exemples parmi la multitude de guides existants [67-70]

Comme énoncé précédemment, le silicium est un matériau fréquemment utilisé pour la fabrication de guides d'ondes. Notamment, les plateformes silicium sur isolant (Silicon-On-Insulators, SOI) sont fréquemment utilisées étant donné qu'elles présentent un fort contraste d'indices en utilisant des couches minces de Si d'indice 3,42 pulvérisées sur un *buffer* de silice d'indice 1,45 permettant ainsi de bien confiner la lumière au sein du guide. Il a été notamment démontré par plusieurs équipes qu'il est possible d'obtenir des guides d'ondes MIR à faibles pertes de propagation en utilisant des plateformes silicium sur isolant (SOI) [71-75]. D'autres plateformes MIR utilisent du Si, c'est le cas des structures silicium sur saphir notamment (Silicon-On-Sapphire, SOS) [46, 76-79] qui sont constituées d'une couche de silicium déposée sur un substrat de saphir. L'avantage du saphir est de présenter une grande stabilité thermique ainsi que mécanique ce qui permet l'utilisation de ces plateformes dans des environnements agressifs. C'est le cas également des structures silicium sur nitrures de silicium (Silicon-On-Silicon Nitride, SOSN) [80] et alliages SiGe sur silicium (SiGe alloy-On-Silicon, SGOS) [81]. Le germanium, également très utilisé, l'est aussi dans des plateformes sur silicium (Germanium-On-Silicon, GOS) [82, 83], des structures de germanium sur SOI (Germanium-On-SOI, GOI) [84, 85] ou bien encore des structures germanium sur nitrures de silicium (Germanium-On-Silicon Nitride, GOSN) [86]. Les semiconducteurs à base d'arséniure de gallium tels que GaAs et

AlGaAs, peuvent également constituer des plateformes en optique intégrée étant donné leur large fenêtre de transparence allant de 2 à 16 μm [87, 88]. Obtenues par épitaxie, ces couches possèdent également des indices de réfraction élevés (supérieurs à 3). Après avoir été développés pour les détecteurs, les matériaux MCT (Mercure-Cadmium-Tellure) se trouvent également utilisés dans les guides d'onde. En effet, des couches minces épitaxiées de MCT sur un substrat de CdZnTe ont été étudiées [89]. Enfin, les verres de chalcogénures offrent un large panel de compositions possibles pour la fabrication de structures MIR. La composition As_2S_3 a été beaucoup étudiée et ce sur différents substrats [90-93]. De la même façon, les couches minces de compositions Ge-Sb-S [94], Ge-Sb-Se [95-97] ou Te-As-Se (TAS) [98] sont également utilisés pour la fabrication de guide MIR. Certains capteurs utilisent des micro-résonateurs comme transducteurs. Ces structures résonantes couplent une cavité à un guide d'onde. La lumière est confinée dans la cavité par réflexion totale interne, formant ainsi un mode de galerie. Pour une même sensibilité, ces structures permettent de diminuer les dimensions des capteurs par rapport aux guides d'onde seuls. Le [Tableau 2](#) présente quelques-unes des plateformes actuellement utilisées pour l'optique MIR.

Tableau 2 : Aperçu des différentes plateformes utilisées en MIR

Matériaux	Type de structure	Longueur d'onde (μm)	Pertes de propagation (dB/cm)	Référence
Si	Piédestal	3,2-3,7	2,7	[99]
Si	Ridge	3,39	0,6-0,7	[69]
SOI	Slot	3,8	1,4	[73]
SOI	Ridge	3 - 4	< 1	[74]
SiGe	Rib	4,6	1,5	[100]
SOS	Ridge	4,0	1,0	[46]
SOS	Ridge	4,3 - 4,6	1,0	[77]
SOS	Ridge	5,18	1,92	[79]
SGOS	Ridge	7,4	2	[81]
SOSN	Rib	3,39	≈ 5	[80]
Si_3N_4	Ridge	3,0	0,2	[68]
Ge	Ridge	5,8	2,5	[82]
GOS	Rib	3,8	0,6	[83]
GOI	Ridge	3,682	≈ 8	[84]
GOSN	Ridge	3,8	3,35	[86]
GaAs	Jonction Y	5,0 – 11,0	Non rapporté	[87]
MCT	Plan	6,0	Non rapporté	[89]
GeAsSe	Microring	3,0 – 7,5	0,5 – 1,2	[101]
As_2S_3	Ridge	4,8	0,33	[90]
As_2S_3	Microring	5,2	0,7	[92]
As_2S_3	Enterré	8,4	0,5	[91]

4.3 Photodétecteurs

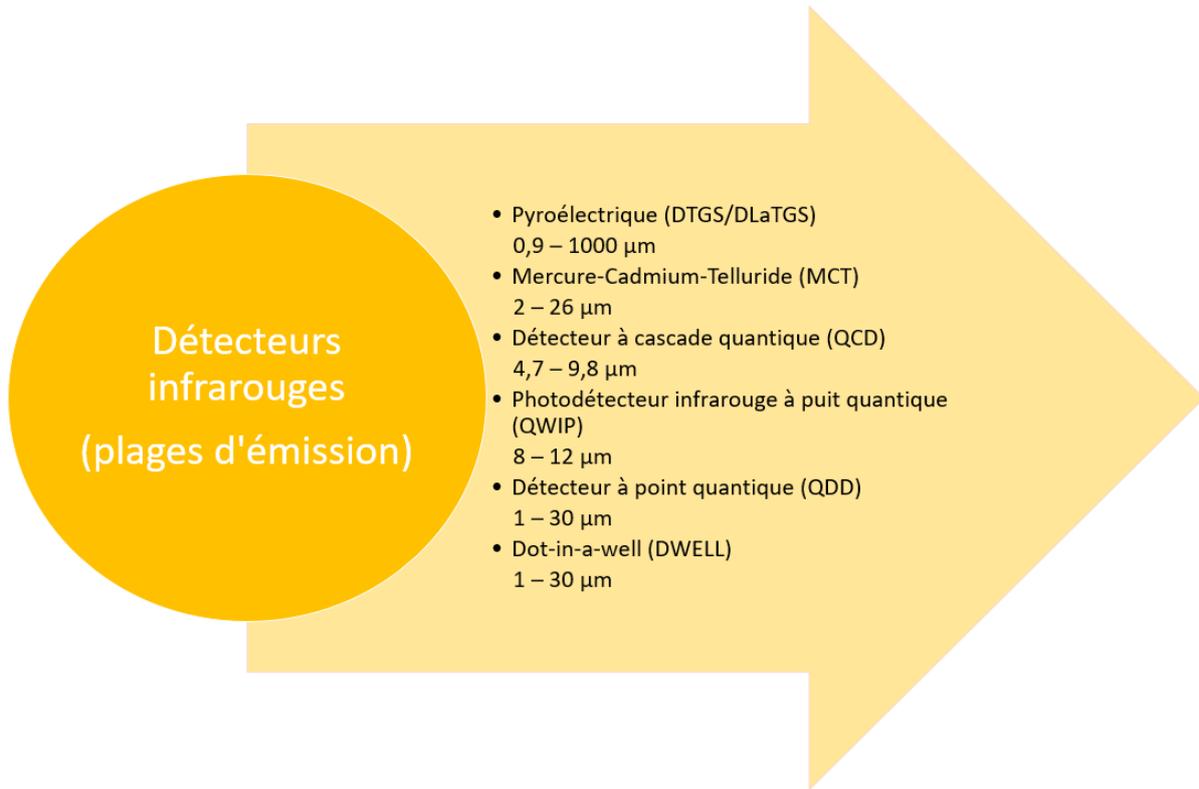


Figure 21 : Listes des principaux détecteurs utilisés dans le domaine du moyen infrarouge

Un photodétecteur est un dispositif qui transforme un signal optique qu'il reçoit en un signal thermique, mécanique ou, plus généralement, électrique. Il existe deux sortes de photodétecteurs :

- Les photodétecteurs passifs qui n'ont pas besoin de source d'énergie auxiliaire tels que les cellules photovoltaïques
- Les photodétecteurs actifs qui nécessitent l'ajout d'une source auxiliaire pour fonctionner comme les photodiodes.

La conversion se fait par absorption des photons incidents. Cette absorption ne peut avoir lieu que si l'énergie des photons incidents est supérieure au gap du matériau semi-conducteur. Lors de l'absorption d'un photon, deux phénomènes peuvent se réaliser :

- La photoémission qui correspond à l'éjection de l'électron hors du matériau photosensible ce qui ne peut se produire que si l'excitation a lieu à proximité de la surface
- La photoconductivité qui correspond à la libération de l'électron à l'intérieur du matériau

Les performances d'un photodétecteur dépendent de multiples paramètres tels que sa réponse spectrale, sa sensibilité ou détectivité, le rapport signal/bruit ou encore sa linéarité. La détectivité (D) représente la photosensibilité par unité de surface (A) et est souvent utilisée pour la comparaison de différents détecteurs entre eux [102]. Cette grandeur s'exprime via l'équation suivante :

$$D = \frac{\sqrt{A}}{NEP} \quad \text{Equation 5}$$

Où NEP (Noise Equivalent Power) est la puissance équivalente de bruit associée à la résolution et donnée par l'expression suivante :

$$NEP = \frac{P_i A}{SNR \sqrt{\Delta f}} \quad \text{Equation 6}$$

Avec P_i la puissance optique incidente (W), A la surface efficace (cm^2) et SNR le rapport signal/bruit.

Si le silicium est le matériau permettant d'avoir le meilleur rendement dans les domaines du visible et du proche infrarouge, pour des applications dans le moyen infrarouge, les meilleurs candidats sont le PbS, le PbSe, l'InSb ou les MCT (Mercury-Cadmium Telluride, HgCdTe). Ce sont les matériaux les plus utilisés pour réaliser les photodétecteurs en spectroscopie MIR [48]. Néanmoins, les détecteurs thermiques ou pyroélectriques sont d'intérêt courant car ils sont généralement d'un coût moins élevé, fonctionnent sans refroidissement et fournissent une réponse spectrale sur une large gamme de longueurs d'onde. De plus, ils peuvent être facilement miniaturisés [103, 104]. Utilisant les mêmes hétérostructures que les QCLs, les détecteurs à cascade quantique (QCDs) permettent la miniaturisation et l'intégration sur des plateformes optiques MIR [105]. Étant donné que les QCDs sont des appareils passifs ne générant un signal uniquement en propageant les photons incidents par des puits quantiques en cascade (cascading quantum well), une diminution du bilan de puissance du capteur final est prévue.

Conclusion

La surveillance de la qualité des eaux est un enjeu économique et environnemental. Des méthodes d'analyses efficaces et sensibles existent mais ne permettent pas un suivi en continu de la qualité des eaux, devenu aujourd'hui nécessaire. L'optique intégrée est une voie prometteuse pour la conception de capteurs in situ pour la détection des molécules polluantes dans les eaux. Les molécules de benzène, toluène et des trois isomères du xylène sont présentes dans les eaux souterraines et marines, toxiques et présentent des pics d'absorption dans la même gamme de longueurs d'onde du moyen infrarouge. Ainsi, se sont d'excellentes candidates pour la détection par capteur optique MIR et ont été sélectionnées pour cette étude.

Plusieurs étapes mèneront à la fabrication d'un capteur optique fonctionnant dans le moyen infrarouge, la première étant la conception d'un guide d'onde qui en sera le transducteur. Cette étape sera décrite dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. www.eaufrance.fr.
2. J-C, A., *Les risques chimiques environnementaux - Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes*. 2016.
3. Rahmani, M., et al., *Application of In-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Narrow-Bore Tube Dispersive Liquid-Liquid Microextraction for the Determination of Trace Amounts of BTEX in Water Samples*. Journal of Chromatographic Science, 2015. **53**(7): p. 1210-1216.
4. Pejic, B., M. Myers, and A. Ross, *Mid-Infrared Sensing of Organic Pollutants in Aqueous Environments*. Sensors, 2009. **9**(8): p. 6232-6253.
5. Fernandes, A.N., et al., *Determination of Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Surface Waters from a Brazilian Subtropical Hydrographic Basin*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014. **92**(4): p. 455-459.
6. Karlowatz, M., M. Kraft, and B. Mizalkoff, *Simultaneous quantitative determination of benzene, toluene, and xylenes in water using mid-infrared evanescent field spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(9): p. 2643-2648.
7. Lim, S.K., et al., *Risk Assessment of Volatile Organic Compounds Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylene (BTEX) in Consumer Products*. Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues, 2014. **77**(22-24): p. 1502-1521.
8. www.ifremer.fr.
9. www.ineris.fr.
10. www.lesagencesdeleau.fr.
11. Sun, B., et al., *Fluorescence sensing platform based on ruthenium(II) complexes as high 3S (sensitivity, specificity, speed) and "on-off-on" sensors for the miR-185 detection*. Talanta, 2018. **179**: p. 658-667.
12. Alanazi, A.M., et al., *Unraveling the binding characteristics of the anti-HIV agents abacavir, efavirenz and emtricitabine to bovine serum albumin using spectroscopic and molecular simulation approaches*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **251**: p. 345-357.
13. Li, W.H., et al., *Characterizing the Existence of Fluorescence Quenching Agents Using EEM Fluorescence and UV Spectra: Taking the Interaction of Humic Acid and Fe(III) as an Example*. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017. **37**(3): p. 783-787.
14. www.aquaref.fr.
15. www.chelsea.co.uk.
16. Gobel, R., et al., *INVESTIGATION OF DIFFERENT POLYMERS AS COATING MATERIALS FOR IR ATR SPECTROSCOPIC TRACE ANALYSIS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN WATER*. Applied Spectroscopy, 1994. **48**(6): p. 678-683.
17. Liu, Z., et al., *Reflection-based near-field ellipsometry for thin film characterization*. Ultramicroscopy, 2013. **124**: p. 26-34.
18. Arwin, H., *Is ellipsometry suitable for sensor applications?* Sensors and Actuators a-Physical, 2001. **92**(1-3): p. 43-51.
19. Fischer, D., et al., *Thin SnOx films for surface plasmon resonance enhanced ellipsometric gas sensing (SPREE)*. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2017. **8**: p. 522-529.
20. Li, K.W., et al., *Fast and Sensitive Ellipsometry-Based Biosensing*. Sensors, 2018. **18**(1): p. 13.
21. Ghosh, S. and B.M.A. Rahman, *A Compact Mach-Zehnder Interferometer Using Composite Plasmonic Waveguide for Ethanol Vapor Sensing*. Journal of Lightwave Technology, 2017. **35**(14): p. 3003-3011.
22. Sepulveda, B., G. Armelles, and L.M. Lechuga, *Magneto-optical phase modulation in integrated Mach-Zehnder interferometric sensors*. Sensors and Actuators a-Physical, 2007. **134**(2): p. 339-347.

23. Luo, H.P., et al., *Refractive index sensitivity characteristics near the dispersion turning point of the multimode microfiber-based Mach-Zehnder interferometer*. Optics Letters, 2015. **40**(21): p. 5042-5045.
24. D, P., *Collective Energy Losses in Solids*. Reviews of Modern Physics, 1956. **28**: p. 184-198.
25. Losoya-Leal, A., et al., *Design of a surface plasmon resonance immunoassay for therapeutic drug monitoring of amikacin*. Talanta, 2015. **141**: p. 253-258.
26. Damborsky, P., J. Svitel, and J. Katrlík, *Optical biosensors*, in *Biosensor Technologies for Detection of Biomolecules*, P. Estrela, Editor. 2016, Portland Press Ltd: London. p. 91-100.
27. Singh, G., et al., *ZnO decorated luminescent graphene as a potential gas sensor at room temperature*. Carbon, 2012. **50**(2): p. 385-394.
28. Montaseri, H. and P.B.C. Forbes, *A triclosan turn-ON fluorescence sensor based on thiol-capped core/shell quantum dots*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2018. **204**: p. 370-379.
29. Ren, W., W.Z. Jiang, and F.K. Tittel, *Single-QCL-based absorption sensor for simultaneous trace-gas detection of CH₄ and N₂O*. Applied Physics B-Lasers and Optics, 2014. **117**(1): p. 245-251.
30. Flavin, K., et al., *A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR/FTIR sensing*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2006. **86**(6): p. 401-415.
31. Jakusch, M., B. Mizaikoff, and R. Kellner, *Towards a remote IR fiber-optic sensor system for the determination of chlorinated hydrocarbons in water*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1997. **38**(1-3): p. 83-87.
32. Murphy, B., P. Kirwan, and R. McLoughlin, *Investigation into polymer-diffusant interactions using ATR-FTIR spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **33**(1-2): p. 75-82.
33. Roy, G. and J.A. Mielczarski, *Infrared detection of chlorinated hydrocarbons in water at ppb levels of concentrations*. Water Research, 2002. **36**(7): p. 1902-1908.
34. Le Corvec, M., et al., *Fast and Non-Invasive Medical Diagnostic Using Mid Infrared Sensor The AMNIFIR Project*. Irbm, 2016. **37**(2): p. 116-123.
35. Polyanskiy, M.N., M. Babzien, and I.V. Pogorelsky, *Chirped-pulse amplification in a CO₂ laser*. Optica, 2015. **2**(8): p. 675-681.
36. Faist, J., et al., *QUANTUM CASCADE LASER*. Science, 1994. **264**(5158): p. 553-556.
37. Capasso, F., et al., *Quantum cascade lasers*. Physics Today, 2002. **55**(5): p. 34-40.
38. Young, C., et al., *External cavity widely tunable quantum cascade laser based hollow waveguide gas sensors for multianalyte detection*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2009. **140**(1): p. 24-28.
39. Yang, R.Q., *INFRARED-LASER BASED ON INTERSUBBAND TRANSITIONS IN QUANTUM-WELLS*. Superlattices and Microstructures, 1995. **17**(1): p. 77-83.
40. Meyer, J.R., et al., *Type-II and type-I interband cascade lasers*. Electronics Letters, 1996. **32**(1): p. 45-46.
41. Haas, J., et al., *Next-Generation Mid-Infrared Chemical and Biological Sensors: Combining Quantum Cascade Lasers with Thin-Film and Hollow Waveguides*. Spectroscopy, 2017. **32**(1): p. 22-+.
42. Park, B.J., et al., *Dy³⁺ doped Ge-Ga-Sb-Se glasses and optical fibers for the mid-IR gain media*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008. **116**(1358): p. 1087-1091.
43. Frantz, J.A., et al., *Mid-IR Emission in Erbium-Doped Gallium Lanthanum Sulfide Glass Integrated Optic Waveguides*. 2014 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series. 2014, New York: IEEE. 49-50.
44. Ren, Y.Y., et al., *Mid-infrared waveguide lasers in rare-earth-doped YAG*. Optics Letters, 2012. **37**(16): p. 3339-3341.
45. Kuyken, B., et al., *Mid-infrared to telecom-band supercontinuum generation in highly nonlinear silicon-on-insulator wire waveguides*. Optics Express, 2011. **19**(21): p. 20172-20181.

46. Singh, N., et al., *Midinfrared supercontinuum generation from 2 to 6 μ m in a silicon nanowire*. *Optica*, 2015. **2**(9): p. 797-802.
47. Gao, W.Q., et al., *Mid-infrared supercontinuum generation in a suspended-core As₂S₃ chalcogenide microstructured optical fiber*. *Optics Express*, 2013. **21**(8): p. 9573-9583.
48. Schadle, T. and B. Mizaikoff, *Mid-Infrared Waveguides: A Perspective*. *Applied Spectroscopy*, 2016. **70**(10): p. 1625-1638.
49. Schadle, T., B. Pejicic, and B. Mizaikoff, *Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy*. *Analytical Methods*, 2016. **8**(4): p. 756-762.
50. Wang, X.F., et al., *Ultra-sensitive mid-infrared evanescent field sensors combining thin-film strip waveguides with quantum cascade lasers*. *Analyst*, 2012. **137**(10): p. 2322-2327.
51. Schadle, T., et al., *Mid-Infrared Planar Silver Halide Waveguides with Integrated Grating Couplers*. *Applied Spectroscopy*, 2013. **67**(9): p. 1057-1063.
52. Mizaikoff, B., *Waveguide-enhanced mid-infrared chem/bio sensors*. *Chemical Society Reviews*, 2013. **42**(22): p. 8683-8699.
53. Sieger, M., et al., *Mid-Infrared Spectroscopy Platform Based on GaAs/AlGaAs Thin-Film Waveguides and Quantum Cascade Lasers*. *Analytical Chemistry*, 2016. **88**(5): p. 2558-2562.
54. Schadle, T., et al., *Fingerprinting Oils in Water via Their Dissolved VOC Pattern Using Mid-Infrared Sensors*. *Analytical Chemistry*, 2014. **86**(19): p. 9512-9517.
55. Li, L., et al., *Low-threshold InAs-based interband cascade lasers operating at high temperatures*. *Applied Physics Letters*, 2015. **106**(25): p. 4.
56. Romanova, E.A., et al., *Multimode Chalcogenide Fibers for Evanescent Wave Sensing in the Mid-IR*. *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017. **23**(2): p. 7.
57. Chenard, F., O. Alvarez, and H. Moawad, *MIR chalcogenide fiber and devices*, in *Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications Xv*, I. Gannot, Editor. 2015, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.
58. Messica, A., A. Greenstein, and A. Katzir, *Theory of fiber-optic, evanescent-wave spectroscopy and sensors*. *Applied Optics*, 1996. **35**(13): p. 2274-2284.
59. Xu, Y., A. Cottenden, and N.B. Jones, *A theoretical evaluation of fibre-optic evanescent wave absorption in spectroscopy and sensors*. *Optics and Lasers in Engineering*, 2006. **44**(2): p. 93-101.
60. Squillante, E., *Applications of fiber-optic evanescent wave spectroscopy*. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 1998. **24**(12): p. 1163-1175.
61. Seddon, A.B., *Mid-infrared (MIR) Photonics: MIR passive and active fiberoptics for chemical and biomedical, sensing and imaging*, in *Emerging Imaging and Sensing Technologies*, K.L. Lewis and R.C. Hollins, Editors. 2016, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.
62. Giuliani, J.F., H. Wohltjen, and N.L. Jarvis, *REVERSIBLE OPTICAL-WAVEGUIDE SENSOR FOR AMMONIA VAPORS*. *Optics Letters*, 1983. **8**(1): p. 54-56.
63. Ligler, F.S., *Perspective on Optical Biosensors and Integrated Sensor Systems*. *Analytical Chemistry*, 2009. **81**(2): p. 519-526.
64. Messica, A., et al., *FIBEROPTIC EVANESCENT-WAVE SENSOR FOR GAS-DETECTION*. *Optics Letters*, 1994. **19**(15): p. 1167-1169.
65. Bradshaw, J.T., et al., *Broadband coupling into a single-mode, electroactive integrated optical waveguide for spectroelectrochemical analysis of surface-confined redox couples*. *Analytical Chemistry*, 2003. **75**(5): p. 1080-1088.
66. Richardson, K., et al., *PROGRESS ON THE FABRICATION OF ON-CHIP, INTEGRATED CHALCOGENIDE GLASS (CHG)-BASED SENSORS*. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*, 2010. **19**(1): p. 75-99.
67. Kischkat, J., et al., *Mid-infrared optical properties of thin films of aluminum oxide, titanium dioxide, silicon dioxide, aluminum nitride, and silicon nitride*. *Applied Optics*, 2012. **51**(28): p. 6789-6798.

68. Lin, P.T., et al., *Low-Stress Silicon Nitride Platform for Mid-Infrared Broadband and Monolithically Integrated Microphotonics*. *Advanced Optical Materials*, 2013. **1**(10): p. 732-739.
69. Mashanovich, G.Z., et al., *Low loss silicon waveguides for the mid-infrared*. *Optics Express*, 2011. **19**(8): p. 7112-7119.
70. Green, W.M.J., et al., *Mid-Infrared Silicon Photonics*. 2013 Optical Fiber Communication Conference and Exposition and the National Fiber Optic Engineers Conference. 2013, New York: Ieee.
71. Hattasan, N., et al., *High-Efficiency SOI Fiber-to-Chip Grating Couplers and Low-Loss Waveguides for the Short-Wave Infrared*. *Ieee Photonics Technology Letters*, 2012. **24**(17): p. 1536-1538.
72. Milosevic, M.M., et al., *Silicon waveguides and devices for the mid-infrared*. *Applied Physics Letters*, 2012. **101**(12): p. 4.
73. Penades, J.S., et al., *Low-Loss Mid-Infrared SOI Slot Waveguides*. *Ieee Photonics Technology Letters*, 2015. **27**(11): p. 1197-1199.
74. Miller, S.A., et al., *Low-loss silicon platform for broadband mid-infrared photonics*. *Optica*, 2017. **4**(7): p. 707-712.
75. Dong, B.W., et al., *Silicon-on-Insulator Waveguide Devices for Broadband Mid-Infrared Photonics*. *Ieee Photonics Journal*, 2017. **9**(3): p. 10.
76. Zou, Y., et al., *Grating-coupled silicon-on-sapphire integrated slot waveguides operating at mid-infrared wavelengths*. *Optics Letters*, 2014. **39**(10): p. 3070-3073.
77. Shankar, R., I. Bulu, and M. Loncar, *Integrated high-quality factor silicon-on-sapphire ring resonators for the mid-infrared*. *Applied Physics Letters*, 2013. **102**(5): p. 3.
78. Baehr-Jones, T., et al., *Silicon-on-sapphire integrated waveguides for the mid-infrared*. *Optics Express*, 2010. **18**(12): p. 12127-12135.
79. Li, F.X., et al., *Low propagation loss silicon-on-sapphire waveguides for the mid-infrared*. *Optics Express*, 2011. **19**(16): p. 15212-15220.
80. Khan, S., et al., *Silicon-on-nitride waveguides for mid- and near-infrared integrated photonics*. *Applied Physics Letters*, 2013. **102**(12): p. 3.
81. Brun, M., et al., *Low loss SiGe graded index waveguides for mid-IR applications*. *Optics Express*, 2014. **22**(1): p. 508-518.
82. Chang, Y.C., et al., *Low-loss germanium strip waveguides on silicon for the mid-infrared*. *Optics Letters*, 2012. **37**(14): p. 2883-2885.
83. Nedeljkovic, M., et al., *Surface-Grating-Coupled Low-Loss Ge-on-Si Rib Waveguides and Multimode Interferometers*. *Ieee Photonics Technology Letters*, 2015. **27**(10): p. 1040-1043.
84. Younis, U., et al., *Germanium-on-SOI waveguides for mid-infrared wavelengths*. *Optics Express*, 2016. **24**(11): p. 1987-1993.
85. Kang, J., M. Takenaka, and S. Takagi, *Novel Ge waveguide platform on Ge-on-insulator wafer for mid-infrared photonic integrated circuits*. *Optics Express*, 2016. **24**(11): p. 1855-1864.
86. Li, W., et al., *Germanium-on-silicon nitride waveguides for mid-infrared integrated photonics*. *Applied Physics Letters*, 2016. **109**(24): p. 5.
87. Sieger, M. and B. Mizaikoff, *Toward On-Chip Mid-Infrared Sensors*. *Analytical Chemistry*, 2016. **88**(11): p. 5562-5573.
88. Skauli, T., et al., *Improved dispersion relations for GaAs and applications to nonlinear optics*. *Journal of Applied Physics*, 2003. **94**(10): p. 6447-6455.
89. Wang, X.F., et al., *Mercury-Cadmium-Telluride Waveguides - A Novel Strategy for On-Chip Mid-Infrared Sensors*. *Analytical Chemistry*, 2013. **85**(22): p. 10648-10652.
90. Xia, X., et al., *Low-loss chalcogenide waveguides on lithium niobate for the mid-infrared*. *Optics Letters*, 2010. **35**(19): p. 3228-3230.
91. Ho, N., et al., *Single-mode low-loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared*. *Optics Letters*, 2006. **31**(12): p. 1860-1862.

92. Lin, H.T., et al., *Demonstration of high-Q mid-infrared chalcogenide glass-on-silicon resonators*. Optics Letters, 2013. **38**(9): p. 1470-1472.
93. Tsay, C., et al., *Chalcogenide glass waveguides integrated with quantum cascade lasers for on-chip mid-IR photonic circuits*. Optics Letters, 2010. **35**(20): p. 3324-3326.
94. Guignard, M., et al., *Chalcogenide glasses based on germanium disulfide for second harmonic generation*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(16): p. 3284-3294.
95. Baudet, E., et al., *Selenide sputtered films development for MIR environmental sensor*. Optical Materials Express, 2016. **6**(8): p. 2616-2627.
96. Gutierrez-Arroyo, A., et al., *Optical characterization at 7.7 μm of an integrated platform based on chalcogenide waveguides for sensing applications in the mid-infrared*. Optics Express, 2016. **24**(20): p. 23109-23117.
97. Nemeč, P., et al., *Optical properties of $(\text{GeSe}_2)_{(100-x)}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glasses in near- and middle-infrared spectral regions*. Materials Research Bulletin, 2014. **51**: p. 176-179.
98. Anne, M.L., et al., *Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing*. Sensors, 2009. **9**(9): p. 7398-7411.
99. Lin, P.T., et al., *Air-clad silicon pedestal structures for broadband mid-infrared microphotonic*. Optics Letters, 2013. **38**(7): p. 1031-1033.
100. Ramirez, J.M., et al., *Low-loss Ge-rich $\text{Si}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}$ waveguides for mid-infrared photonics*. Optics Letters, 2017. **42**(1): p. 105-108.
101. Ma, P., et al., *High Q factor chalcogenide ring resonators for cavity-enhanced MIR spectroscopic sensing*. Optics Express, 2015. **23**(15): p. 19969-19979.
102. S, N., *The detectivity of infrared photodetectors*. Applied Optics, 1962. **1**: p. 627-636.
103. Masuno, K., et al., *Enhanced Contrast of Wavelength-Selective Mid-Infrared Detectors Stable against Incident Angle and Temperature Changes*. Japanese Journal of Applied Physics, 2011. **50**(3): p. 7.
104. Graf, A., et al., *Review of micromachined thermopiles for infrared detection*. Measurement Science and Technology, 2007. **18**(7): p. R59-R75.
105. Schwarz, B., et al., *Monolithically integrated mid-infrared lab-on-a-chip using plasmonics and quantum cascade structures*. Nature Communications, 2014. **5**: p. 7.

Chapitre 2

Fabrication des capteurs optiques

Chapitre 2 Fabrication des capteurs optiques

Introduction	Erreur ! Signet non défini.
1. Sélection du matériau	Erreur ! Signet non défini.
1.1 Les verres de chalcogénures.....	Erreur ! Signet non défini.
1.2 Synthèse de verres	Erreur ! Signet non défini.
1.3 Caractérisations des verres massifs.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.1 Caractérisation par DRX.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.2 Analyse de la composition	Erreur ! Signet non défini.
1.3.3 Mesure de la température de transition vitreuse.....	Erreur ! Signet non défini.
1.3.4 Mesure de la densité	Erreur ! Signet non défini.
1.3.5 Caractérisations optiques	Erreur ! Signet non défini.
1.3.6 Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman ...	Erreur ! Signet non défini.
2. Obtention d'un guide d'onde	Erreur ! Signet non défini.
2.1 Dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique	Erreur ! Signet non défini.
2.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique.....	Erreur ! Signet non défini.
2.1.2 Dispositif utilisé	Erreur ! Signet non défini.
2.1.3 Dépôt des couches minces	Erreur ! Signet non défini.
2.2 Caractérisations des couches minces	Erreur ! Signet non défini.
2.2.1 Analyse de la composition	Erreur ! Signet non défini.
2.2.2 Caractérisations par AFM et MEB.....	Erreur ! Signet non défini.
2.2.3 Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman ...	Erreur ! Signet non défini.
2.2.4 Caractérisations optiques	Erreur ! Signet non défini.
2.3 Réalisation de structures planaires.....	Erreur ! Signet non défini.
2.3.1 Choix de la paire de compositions la plus adaptée	Erreur ! Signet non défini.
2.3.2 Caractérisations des structures planaires	Erreur ! Signet non défini.
2.4 Gravure des structures planaires.....	Erreur ! Signet non défini.
2.4.1 Détermination du design du guide	Erreur ! Signet non défini.
2.4.2 Photolithographie	Erreur ! Signet non défini.
2.4.3 Gravure physique de la couche guidante.....	Erreur ! Signet non défini.
3. Caractérisation du guide d'onde	Erreur ! Signet non défini.
3.1 Caractérisations MEB et AFM	Erreur ! Signet non défini.
3.2 Injection dans le MIR et mesure des pertes optiques.....	Erreur ! Signet non défini.
3.2.1 Les éléments du banc optique MIR.....	Erreur ! Signet non défini.
3.2.2 Les tests d'injections dans les guides d'ondes rubans	Erreur ! Signet non défini.

Table des matières

Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.

Introduction

Pour contrôler la qualité des eaux, des outils portatifs, sélectifs et sensibles sont nécessaires. Pour ce faire nous avons décidé de réaliser un capteur optique infrarouge dédié à la détection des molécules polluantes dans les eaux. L'élément de base de nos futurs capteurs optiques est un guide d'onde qui sera le transducteur. Autrement dit, une superposition de deux couches minces de verre de chalcogénures sur un substrat de silicium. Pour que ces futurs capteurs soient capables de remplir leurs fonctions, il faut notamment que les matériaux les constituant soient compatibles avec la gamme spectrale d'utilisation et permettent une miniaturisation du système de détection. Il est également nécessaire qu'ils soient compatibles avec l'environnement de travail qui sera ici aqueux. Ainsi, le choix des matériaux constituant le transducteur dépend de nombreux critères que nous allons citer par la suite. Nous verrons par ailleurs, les différentes étapes menant du choix du matériau à la caractérisation des guides d'onde.

1. Sélection du matériau

Le choix des matériaux à déposer pour réaliser des structures optiques multicouches dépend de plusieurs facteurs. Le premier paramètre de sélection est la transparence dans le domaine spectral d'intérêt. Autrement dit, la non-absorption de la lumière incidente à une longueur d'onde ou sur une plage de longueur d'onde donnée. Le second paramètre est l'indice de réfraction n . En effet, comme nous l'avons énoncé dans le chapitre précédent, c'est un paramètre essentiel pour la réalisation de guide d'onde à champ évanescent. Les techniques envisageables et la facilité de mise en forme du matériau vont également être des paramètres déterminants [1].

Si certains matériaux cristallins possèdent de bonnes propriétés de transmission dans l'infrarouge, les matériaux vitreux sont plus avantageux de par leur facilité de mise en forme. En effet, l'état vitreux permet une multitude de possibilités de mise en forme, par fibrage, soufflage ou dépôt physique par exemple, grâce au domaine de plasticité de ces matériaux. Le verre est défini comme « un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [2]. Ainsi, il possède une structure atomique désordonnée relativement comparable à celle d'un liquide tout en ayant les propriétés mécaniques d'un solide. En règle générale, les verres sont fabriqués en mélangeant des réactifs chimiques que l'on porte à fusion. Les matières premières se convertissent alors en un mélange liquide homogène. Le liquide surfondu est ensuite trempé pour que le refroidissement soit suffisamment rapide pour empêcher le réarrangement des atomes et donc la cristallisation [3].

Le verre est un matériau omniprésent dans notre vie courante. Néanmoins, les verres qui constituent les vitres de nos fenêtres, notre vaisselle ou encore nos objets de décoration sont majoritairement des verres d'oxydes, notamment à base de silice (SiO_2). En effet, ces matériaux vitreux dominent très largement l'industrie verrière en raison de leurs exceptionnelles qualités intrinsèques tant sur le plan mécanique, chimique que thermique. De plus, ces verres sont généralement très stables vis-à-vis de la cristallisation (l'écart entre la température de cristallisation et la température de transition vitreuse est supérieur à 100 °C) et de la corrosion. Ces propriétés ont permis le développement de fibres optiques pour le domaine des télécommunications. En effet, ces verres permettent d'obtenir des pertes optiques inférieures à 0,5 dB/km à 1,5 μm [4]. Si beaucoup de verres techniques résultent de l'association de différents oxydes (SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 ou GeO_2), la liaison M-O (où M = Si, P, B ou Ge) est très forte et sa fréquence de vibration est ainsi très élevée. Par exemple, la fréquence fondamentale des vibrations d'élongation de la liaison Si-O se situe à 0,34.1014 Hz, soit à une longueur d'onde de 8,9 μm . Comme il s'agit d'une absorption très forte, le premier harmonique situé

à 4,5 μm produit déjà un effet sensible. Ainsi, cette absorption multiphonon est responsable d'une mauvaise transmission de ces verres dans l'infrarouge. La limite de transmission infrarouge des verres silicatés et de phosphates se situe à environ 2-3 μm et celle des verres de germanates vers 3-4 μm . Pour les applications dans le MIR, il est donc nécessaire de travailler avec une famille de verres différente de celle des verres d'oxydes, possédant des énergies de phonons plus basses, autrement dit impliquant des liaisons avec des atomes plus lourds ou présentant des énergies de liaisons plus faibles. Ainsi, les verres les plus adaptés pour l'infrarouge se divisent en deux familles, celle des verres d'halogénures contenant des éléments tels que le fluor (F), le chlore (Cl), le brome (Br) ou encore l'iode (I) et celle des verres de chalcogénures composés des éléments chalcogènes que sont le soufre (S), le sélénium (Se) et le tellure (Te) associés à des éléments de la colonne 13 du tableau périodique comme le germanium (Ge), le gallium (Ga), l'arsenic (As) ou bien encore l'antimoine (Sb). Les verres d'halogénures étant souvent hygroscopiques, sensibles aux chocs thermiques et possédant une fenêtre de transmission moindre dans l'infrarouge (Figure 22), les verres de chalcogénures leur ont été préférés pour cette étude.

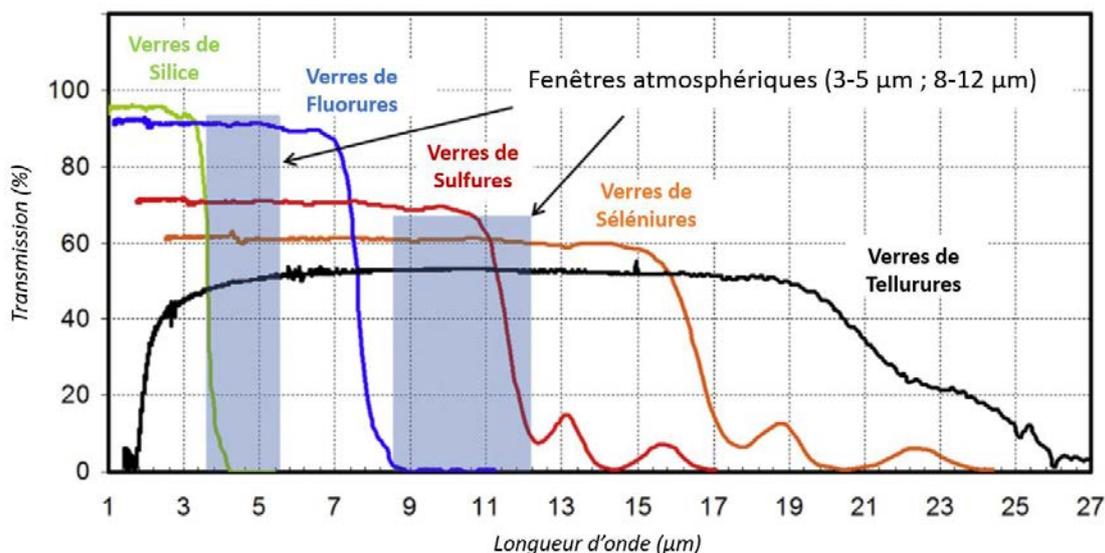


Figure 22 : Domaine de transmission de différents verres dans l'infrarouge [5]

1.1 Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures, opaques sur le domaine spectral du visible dans le cas des sélénures et des tellures, possèdent une grande fenêtre de transparence dans l'infrarouge (jusqu'à respectivement 14 et 18 μm , environ). Ainsi, contrairement aux verres silicatés incolores, les verres de sélénures et de tellures sont noirs (Figure 23). Les verres de chalcogénures ont également la particularité de posséder des valeurs d'indices de réfraction linéaires comprises dans une large gamme (de 2,2 à 3,5) permettant la fabrication de structures multicouches à haut contraste d'indice entièrement en verres de chalcogénures [6-8]. Leurs indices de réfraction non-linéaires (n_2) sont également élevés [9-11]. Un autre paramètre important est la facilité de mise en forme grâce à leurs propriétés viscoélastiques, il est ainsi possible de réaliser des fibres optiques pour des capteurs de détection déportés [12], des lentilles pour les caméras infrarouge [13] ou encore des guides d'ondes pour l'optique intégrée dans le moyen infrarouge [14, 15]. Ainsi, les domaines d'application de ces verres sont très variés et vont des applications militaires [16] à la médecine [5] en passant par

l'électronique [11]. La synthèse des verres de chalcogénures étant plutôt aisée tout comme leur pulvérisation, ils remplissent tous les critères souhaités, nous allons maintenant regarder de plus près le système vitreux utilisé.



Figure 23 : Photo d'un verre de chalcogénures du système Ge-Sb-Se

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les verres synthétisés pour la réalisation de guides d'onde appartiennent au système ternaire Ge-Sb-Se (Figure 23). Ce système bien connu et ayant fait l'objet de nombreuses études [17-22], remplit les critères désirés. En effet, ce système présente un domaine vitreux étendu qui permet l'obtention de verres aux propriétés optiques ajustables, notamment avec des indices de réfraction contrastés ce qui est recherché pour la réalisation de structures guidantes à faibles pertes optiques. D'autres systèmes vitreux conviennent à ses applications et sont couramment utilisés. Peut être mentionné notamment le système Ge-As-Se dont le domaine vitreux est plus étendu que celui du système Ge-Sb-Se. Cependant, les futurs capteurs étant destinés à des applications environnementales, l'utilisation d'antimoine est préférable à celle de l'arsenic pour une meilleure acceptation du capteur par les utilisateurs, les collectivités ou les entreprises. Le système Ge-Sb-S est couramment employé et présente également un large domaine vitreux. Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment, sa transparence spectrale est réduite par rapport aux systèmes à base de sélénium et ce système semble plus réactif que le système séléniure réputé pour présenter une hydrophobicité plus élevée. Ainsi, notre choix s'est porté sur le système Ge-Sb-Se et plus particulièrement sur les verres du pseudo-binaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ qui s'inscrit presque totalement dans le domaine vitreux. Lors d'une précédente thèse [23] des verres de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont été synthétisés et analysés dans le but de trouver des compositions permettant de synthétiser des verres de grandes dimensions, stables vis-à-vis de la cristallisation, présentant un fort contraste d'indice de réfraction, pouvant être déposés sur des substrats de silicium et permettant la détection de molécules polluantes dans le moyen-infrarouge et plus particulièrement entre 6 et 8 μm . Les compositions avec des valeurs de x allant de 5 à 70 ont été étudiées. Ces compositions sont représentées par des chiffres allant de 1 à 8 sur le diagramme ternaire Ge-Sb-Se représenté sur la Figure 24, ils correspondent respectivement aux compositions possédant un x égal à 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 et 70.

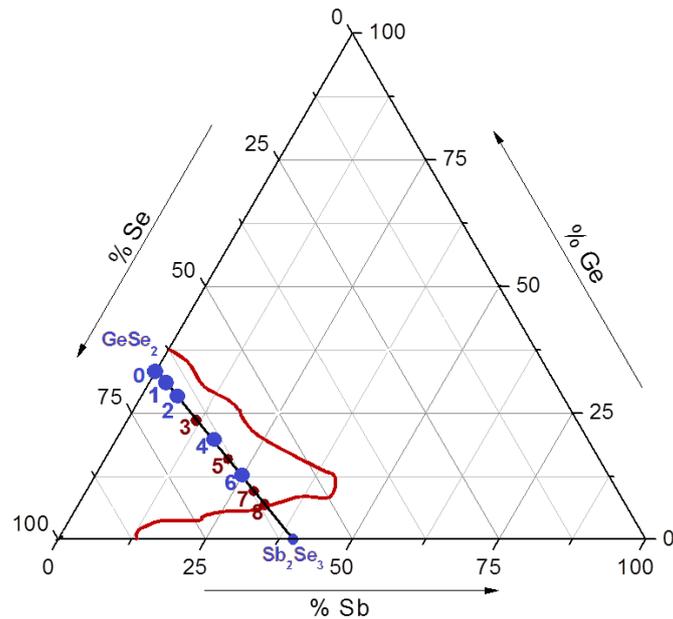


Figure 24 : Diagramme ternaire du système Ge-Sb-Se montrant le domaine vitreux (délimité en rouge) et les compositions des verres synthétisés (représentées par les points bleus)

Par la suite, dans le but de simplifier les écritures, ces verres seront nommés Se-0, Se-1, Se-2, Se-3, Se-4, Se-5, Se-6, Se-7 et Se-8 respectivement. Leurs compositions théoriques sont regroupées dans le [Tableau 3](#). Cette étude avait conduit au choix des compositions Se-2 et Se-6 pour la réalisation des guides d'ondes MIR. En effet, pour obtenir un fort contraste d'indice, il convient de choisir des compositions du pseudo-binaire $GeSe_2-Sb_2Se_3$ assez éloignées. Néanmoins, les compositions Se-7 et Se-8 ont été écartées car ces verres sont nettement moins stables par rapport à la cristallisation. Ainsi, le choix s'est porté sur deux compositions de verres possédant des propriétés de transmission semblables, stables face à la cristallisation et présentant un contraste d'indices de réfraction important ($\Delta n = 0,38$ à $7,7 \mu m$) du à leur teneur en antimoine très différente (6,3 et 25 % atomiques).

Tableau 3 : Compositions théoriques des verres $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$

Verre	x	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})
Se-0	0	33,3	0,0	66,7
Se-1	5	30,7	3,2	66,1
Se-2	10	28,1	6,3	65,6
Se-3	20	23,5	11,8	64,7
Se-4	30	19,4	16,7	63,9
Se-5	40	15,8	21,0	63,2
Se-6	50	12,5	25,0	62,5
Se-7	60	9,5	28,6	61,9
Se-8	70	6,8	31,8	61,4

Si ces compositions ont bien permis la réalisation de guides d'ondes performants, un bémol à néanmoins été noté. En effet, les cibles Se-6 sont moins résistantes aux contraintes thermomécaniques que les cibles Se-2 induisant un taux de pertes important au cours des différentes étapes de synthèse. Ces pertes provoquant un coût financier et temporel, il a été décidé de chercher à obtenir un binôme de compositions remplissant également les critères nécessaires à la fabrication

d'un guide d'onde pour l'optique intégrée, tout en étant plus robustes. Ainsi, dans le cadre de cette thèse, les compositions Se-0 (ayant un x égal à 0, autrement dit de composition GeSe₂), Se-1, Se-2, Se-4 et Se-6 ont été étudiées. Ces compositions sont représentées par des points bleus sur la [Figure 24](#). De plus, des cibles avec un ajout de Te ont également été synthétisées dans le but de comparer leurs propriétés optiques avec les cibles Ge-Sb-Se afin de déterminer si elles pourraient s'avérer ou non de bonnes candidates pour constituer la couche guidante. En effet, l'ajout de l'élément tellure, plus lourd, en substitution du sélénium, augmente la valeur de l'indice de réfraction mais diminue la capacité de vitrification. Les cibles avec Te ont été synthétisées à partir de la composition Se-4 et ont donc été nommées Se4-Te₅, Se4-Te₁₀, Se4-Te₁₅ et Se4-Te₂₀. Leurs compositions théoriques sont données dans le [Tableau 4](#).

Tableau 4 : Compositions théoriques des verres Ge-Sb-Se-Te synthétisés

Verre	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})	Te (% _{at})
Se4-Te₅	19,4	16,7	58,9	5,0
Se4-Te₁₀	19,4	16,7	53,9	10,0
Se4-Te₁₅	19,4	16,7	48,9	15,0
Se4-Te₂₀	19,4	16,7	43,9	20,0

1.2 Synthèse de verres

La synthèse des cibles commence par une étape de purification du sélénium. En effet, ces verres sont destinés à être utilisés dans le domaine de l'optique, ils doivent donc idéalement être exempts de toutes impuretés. Ces dernières pouvant gêner la vitrification et altérer les propriétés optiques des échantillons provoquant ainsi des pertes optiques de propagation au sein du futur guide d'onde. Le sélénium commercial utilisé est d'une grande pureté (5N, 99,999%), il est néanmoins préférable de réaliser une purification car certaines impuretés sont tout de même présentes et il s'oxyde facilement en surface. Ainsi, des bandes d'absorption parasites liées aux vibrations des liaisons de ces impuretés, en particulier la liaison Se-H, peuvent apparaître. Pour procéder à la purification préalable du Se, un montage en silice est nettoyé puis séché sous vide primaire (environ $2 \cdot 10^{-3}$ mBar) en étant placé dans un Dewar d'azote liquide. Le montage se compose d'un rodage, d'un filtre, d'un réservoir et d'une patte. Une fois ce dernier parfaitement sec, le sélénium est introduit dans le réservoir par la patte, puis celle-ci est scellée. Un vide plus poussé est alors enclenché (environ $5 \cdot 10^{-5}$ mBar). Un four portatif est ensuite positionné autour du montage et porté à environ 320°C pendant 6h ([Tableau 25](#)).

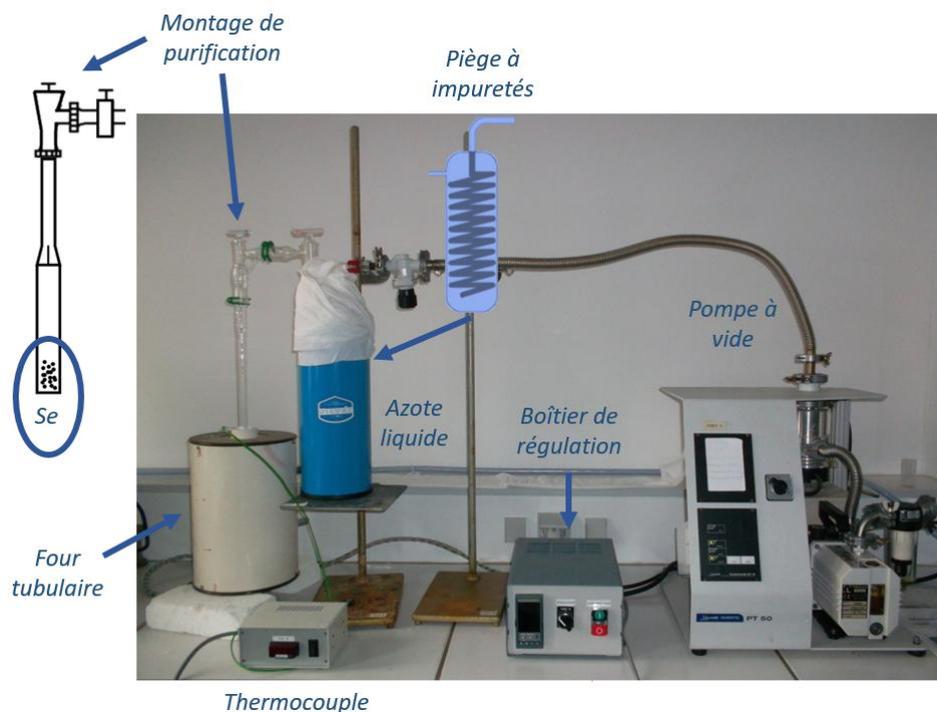


Figure 25 : Montage de purification du sélénium

Lorsque le montage est refroidi, le réservoir contenant le sélénium purifié est scellé. L'efficacité de la purification du sélénium s'évalue à l'aide du coefficient d'absorption et a été démontré lors de précédents travaux [23] ainsi une purification de cet élément a été réalisée pour chaque synthèse de verre au cours de cette thèse. De la même façon, le tellure utilisé (5N) pour la synthèse de cibles Ge-Sb-Se-Te a également toujours été purifié au préalable. Il s'agit d'une purification dynamique horizontale à l'aide d'un montage à deux « batchs ». Le premier « batch » est placé dans le four portatif chauffé à 530 °C jusqu'à ce que tout le tellure ait migré dans le deuxième batch situé à l'extérieur du four. Les impuretés quant à elles sont bloquées dans le piège immergé dans l'azote liquide placé à l'extrémité du montage et relié à la pompe à vide.

Les masses des différents éléments sont calculées en fonction de la masse de verre totale que l'on souhaite obtenir à la fin de la synthèse, des masses molaires des différents composants ainsi que de leurs pourcentages atomiques, 5 % de la masse théorique de Se étant ajoutés à cette dernière pour contrer les éventuelles pertes au cours des manipulations. Les dimensions du réservoir sont évidemment calculées pour correspondre à la masse totale de verre formé. Quand les quantités nécessaires sont identifiées, les éléments sont pesés en boîte à gants. Les réservoirs de sélénium et de tellure purifiés y sont alors introduits et ouverts. Une fois pesés, les éléments sont sortis et rapidement placés dans un nouveau montage préalablement lavé et séché sous vide dans l'azote liquide de la même façon que précédemment. Le sélénium est introduit par le rodage tandis que le germanium, l'antimoine et le tellure sont introduits par la patte liée au réservoir. La patte est alors scellée et le vide à nouveau fait dans le montage. Le filtre et le réservoir sont ensuite scellés et enroulés dans du grillage fin. Ce dernier permet de limiter les dégâts causés dans le four si jamais le montage venait à exploser et fournit également une meilleure prise pour sortir l'ensemble du four. Le montage est ensuite correctement positionné dans un four de distillation possédant une partie chaude et une partie froide (Figure 26).

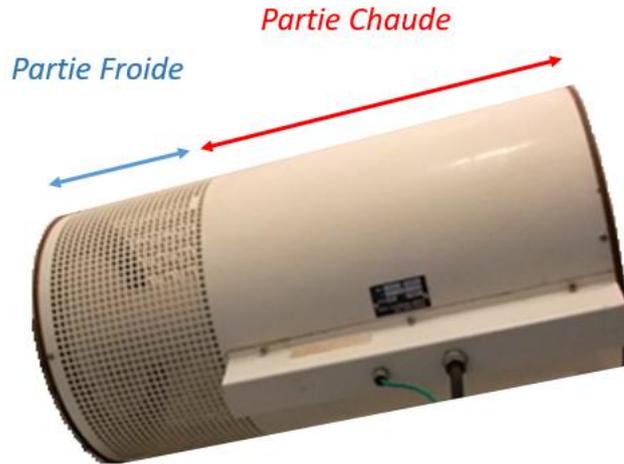


Figure 26 : Photo du four de distillation utilisé lors de la synthèse des verres de chalcogénures

Le montage est positionné de telle sorte que le haut du réservoir soit dans la partie chaude et le reste dans l'autre partie. Ainsi, toute la matière se retrouve dans le bas du réservoir à la fin de la distillation. Le four est programmé pour maintenir une température de 750°C pendant 1h30. Lorsque le montage est refroidi, le réservoir est scellé et enroulé à nouveau dans du grillage. Le réservoir est alors placé au milieu du four de synthèse qui sera porté à une température de 850°C pendant 9h. Au cours de cette période, le four bascule de haut en bas pour obtenir une meilleure homogénéité du verre. La température est légèrement diminuée avant qu'une trempe du verre dans l'eau froide soit effectuée. Le verre est finalement recuit à une dizaine de degrés en-dessous de sa température de transition vitreuse pendant 6h pour libérer les contraintes mécaniques créées lors de la trempe. Après ouverture du réservoir, le verre massif obtenu est coupé avec une scie à fil, puis poli afin d'obtenir des disques de 50 mm de diamètres nommés cibles. Le polissage s'effectue sur une machine de polissage avec des papiers de grains allant de 80 à 4000. La Figure 27 montre un verre massif en sortie du four de recuit et la cible obtenue après découpe et polissage.



Figure 27 : Photos d'un verre massif après recuit (à gauche) et la cible obtenue après découpe et polissage (à droite)

1.3 Caractérisations des verres massifs

1.3.1 Caractérisation par DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) est la technique classique d'identification des phases cristallisées. Comme son nom l'indique, c'est une technique d'analyse physico-chimique basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. Cette technique donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) mais aussi sur d'autres paramètres structuraux comme la taille des grains ou la présence de défauts au sein des cristaux. Les faisceaux de Rayons X sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils vont être déviés par les atomes. Les faisceaux ainsi diffractés vont interférer les uns avec les autres, menant à la production d'un signal intense dans des régions spécifiques. Un détecteur mobile permet alors de mesurer l'intensité des rayons X selon la direction pour obtenir le schéma de diffraction (diffractogramme) du matériau analysé. Ce dernier présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. Ainsi, le schéma de diffraction des rayons X est propre à chaque matériau et une recherche dans la base de données des schémas de diffraction des rayons X permet de faire une identification rapide de phase. La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

Les résultats de cette analyse montrent que la cible Se-0 (GeSe_2) est une vitrocéramique tandis que les autres cibles $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ synthétisées sont bien des verres sans trace de phase cristalline dans la limite de détection de cette technique. Ce résultat n'est pas surprenant et en accord avec la position de ces compositions dans le diagramme ternaire Ge-Sb-Se vis-à-vis du domaine vitreux de ce système. La *Figure 28* illustre la différence entre les diffractogrammes obtenus pour la composition Se-4 purement vitreuse et Se-0 présentant une phase amorphe et une phase cristallisée.

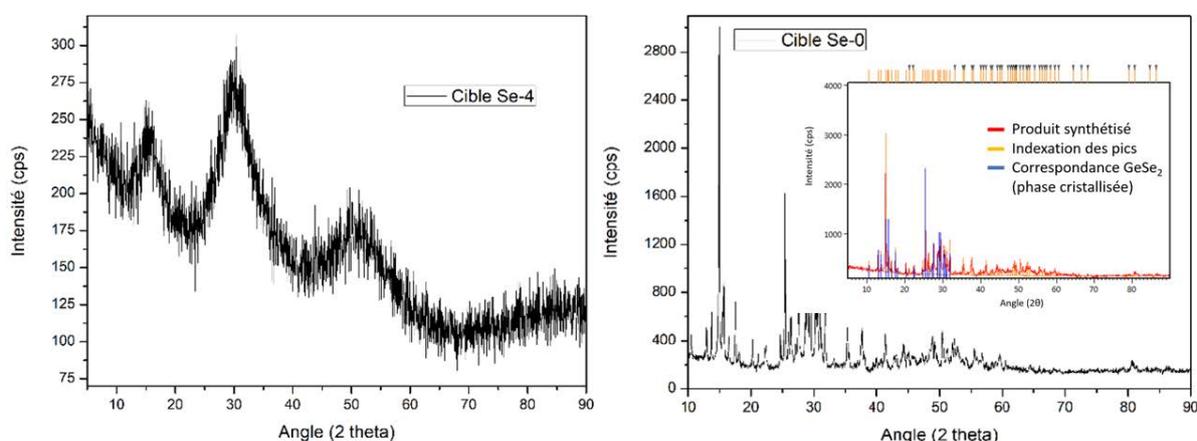


Figure 28 : Diffractogrammes et analyse DRX des verres $\text{Ge}_{19,4}\text{Sb}_{16,7}\text{Se}_{63,9}$ (à gauche) et GeSe_2 (à droite)

Sur le spectre de gauche, les raies discrètes de diffraction ont été remplacées par de larges bandes ou halos peu intenses représentatives d'un matériau amorphe, ne possédant pas d'ordre atomique à longue distance. Ainsi, les interférences des faisceaux de rayons X ne conduisent pas à la formation d'un signal intense constructif pour un angle de diffraction donné. Ceci vérifie la bonne vitrification des matériaux. Le diffractogramme de droite, démontre quant à lui la présence d'une phase cristallisée, l'indexation des raies a ainsi pu être réalisée et confirme la synthèse d'une vitrocéramique de composition GeSe_2 .

1.3.2 Analyse de la composition

Le principe de l'analyse par spectrométrie en énergie ou EDS (Energy Dispersive Spectrometry) est de bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre 10 et 40 eV (souvent dans un Microscopie Electronique à Balayage (MEB), ici un JEOL 7100F). L'impact entre

l'échantillon et le faisceau provoque l'émission des rayons X caractéristiques des éléments constituant l'échantillon. L'émission est produite dans un volume en forme de poire de dimensions de l'ordre du micromètre définissant la résolution spatiale de l'analyse. Ces analyses ont été réalisées au sein de l'UMS Scanmat sur la plateforme CMEBA à Rennes par Loïc Joanny et Francis Gouttefangeas. Le détecteur EDS (EDS OXFORD) est un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé.

Cette étude en composition a été réalisée sur plusieurs zones rectangulaires d'un même échantillon provenant des cibles à analyser. Des cibles de composition $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ avec $x = 0, 5, 10, 30$ et 50 ont été analysées. L'incertitude sur les résultats est de $\pm 0,5\%$. L'analyse a été effectuée sur les raies L de chaque élément avec une tension d'émission du faisceau de 20 kV après métallisation des échantillons. Une vérification préalable sur un échantillon de $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$ (IG5) commercial nous a permis de valider ces conditions d'acquisition (standards, raies et voltage). Les résultats expérimentaux de ces analyses ainsi que les compositions théoriques sont répertoriés dans le [Tableau 5](#) ci-dessous. Les compositions chimiques des verres synthétisés sont en accord avec les valeurs souhaitées. Les cibles synthétisées avec un ajout de tellure sont quant à elles en cours de caractérisation.

Tableau 5 : Compositions théoriques et expérimentales ($\pm 0,5\%$) des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ synthétisés

Verre	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})
Se-0 _{théo} (x = 0)	33,3	0,0	66,7
Se-0 _{exp} (x = 0)	33,0	0,0	67,0
Se-1 _{théo} (x = 5)	30,7	3,2	66,1
Se-1 _{exp} (x = 5)	31,2	3,2	65,6
Se-2 _{théo} (x = 10)	28,1	6,3	65,6
Se-2 _{exp} (x = 10)	28,3	6,0	65,7
Se-4 _{théo} (x = 30)	19,4	16,7	63,9
Se-4 _{exp} (x = 30)	19,6	16,5	63,9
Se-6 _{théo} (x = 50)	12,5	25,0	62,5
Se-6 _{exp} (x = 50)	12,8	24,2	63,0

1.3.3 Mesure de la température de transition vitreuse

L'analyse enthalpique différentielle, ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une technique basée sur une mesure d'échange thermique. C'est l'étude de la différence de puissance transmise par le chauffage entre l'échantillon et une référence. Ces derniers sont soumis à un même programme de montée ou de descente en température, le tout sous atmosphère contrôlée. La puissance transmise est la variation de la quantité de chaleur échangée entre l'échantillon et la référence avec un milieu extérieur en fonction du temps. Autrement dit, c'est la variation de l'enthalpie en fonction du temps. Les mesures ont été réalisées avec l'appareil Q20 de TA Instrument dans la gamme de température allant de 50 °C à 450 °C avec une montée en température de 10 °C par minute. Bien que la transition vitreuse correspondant au passage de l'état liquide métastable au verre ne soit pas associée à une température précise mais à un domaine, on parle usuellement de température de transition vitreuse.

Tableau 6 : Température de transition vitreuse obtenue par DSC et le nombre de coordination moyen (Z) des différents verres synthétisés

Verre	T _g (°C ± 2 °C)	Z
Se-0 (x = 0)	408	2,67
Se-1 (x = 5)	355	2,62
Se-2 (x = 10)	322	2,62
Se-4 (x = 30)	263	2,57
Se-6 (x = 50)	243	2,50

Le [Tableau 6](#) montre que la température de transition diminue lorsque la teneur en antimoine des verres augmente. Cette diminution est due aux modifications du réseau vitreux engendrées par l'ajout d'antimoine. En effet, ce dernier est de coordination 3 et forme des pyramides [SbSe_{3/2}], tandis que le germanium est de coordination 4 et forme des tétraèdres [GeSe_{4/2}] [24]. Ainsi, l'augmentation du ratio pyramides/tétraèdres provoque une diminution de la réticulation de la matrice et donc des propriétés thermomécaniques des verres. La transition vitreuse se produit à des températures de plus en plus basses. La structure du réseau vitreux ayant un impact sur les propriétés physiques des verres, le nombre de coordination moyen Z (Mean Coordination Number) des liaisons covalentes est un paramètre utile pour décrire théoriquement la topologie d'un réseau vitreux. Si l'on considère des verres Ge_xSb_ySe_z, Z est défini par l'équation suivante :

$$Z = xN_c(Ge) + yN_c(Sb) + zN_c(Se) \quad \text{Equation 1}$$

Avec x, y et z les fractions molaires des différents éléments ($x + y + z = 1$) et N_c le nombre de coordination de l'élément considéré. Il équivaut à 4 pour le germanium, 3 pour l'antimoine et 2 pour le sélénium.

Des études ont ainsi montré qu'une valeur seuil de Z correspondait au passage du réseau vitreux d'un état contraint, rigide, à un état plus souple [25]. Pour les verres du système ternaire Ge-Sb-Se, cette valeur est de 2,67 [26]. Ainsi, si le nombre de coordination moyen est inférieur à cette valeur, le système vitreux possède une structure 2D, tandis que si Z a une valeur supérieure à 2,67 le réseau aura une structure 3D [27]. GeSe₂ a un nombre Z de 2,67 et Sb₂Se₃ de 2,40, on peut donc en conclure que l'ajout d'antimoine éloigne le verre de son état rigide, ce qui est cohérent avec la diminution de la température de transition vitreuse observé en fonction de la teneur en Sb [21, 28].

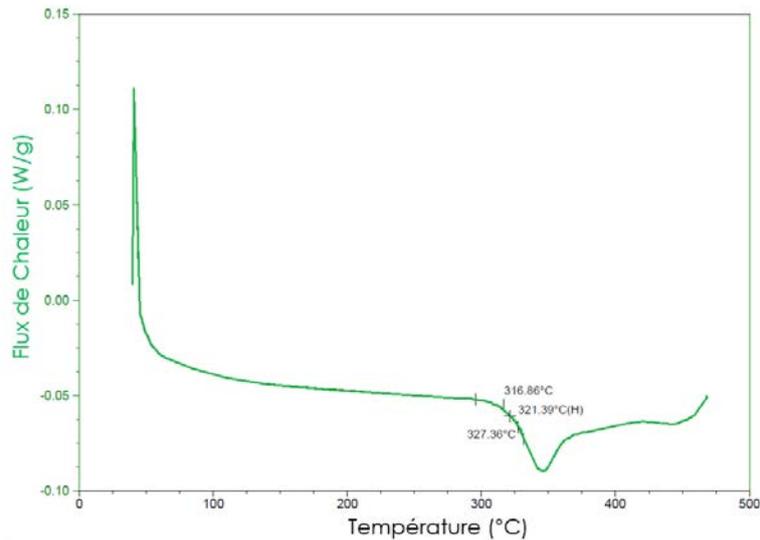


Figure 29 : Thermogramme DSC d'un verre $Ge_{28,1}Sb_{6,3}Se_{65,6}$ (Se-2)

1.3.4 Mesure de la densité

Les mesures de densité ont été réalisées par pesées grâce à la formule suivante :

$$\rho = \left(\frac{m_{air}}{m_{air} - m_{éth}} \right) \times \rho_{éth} \quad \text{Equation 2}$$

Dans laquelle ρ est la masse volumique du verre (équivalant à la densité en $g.cm^{-3}$) m_{air} sa masse mesurée dans l'air, $m_{éth}$ sa masse mesurée dans l'éthanol absolu et $\rho_{éth}$ la masse volumique de l'éthanol. La densité des verres augmente lorsque x augmente, autrement dit parallèlement à la teneur en antimoine. Si l'on tient compte des masses molaires des différents éléments, l'entité Sb_2Se_3 a une masse molaire d'environ $480,40 g.mol^{-1}$ tandis que celle de $GeSe_2$ est d'environ $230,56 g.mol^{-1}$. Il apparaît ainsi logique que la densité des verres augmente en fonction de l'augmentation du ratio $Sb_2Se_3 / GeSe_2$ en leur sein dans la mesure où le volume libre du réseau vitreux ne compense pas l'augmentation de la masse molaire du verre. Les densités des verres synthésés sont répertoriées dans le [Tableau 7](#) à l'exception de la composition Se-0. En effet, l'échantillon devant être utilisé pour cette mesure présentait de petites porosités dues à la présence de bulles d'air. Ainsi, les mesures de densités réalisées avec cet échantillon étaient erronées.

Tableau 7 : Densités mesurées pour les différentes compositions de verres synthésés

Verre	Densité ($\pm 0,02$)
Se-0 (x = 0)	/
Se-1 (x = 5)	4,28
Se-2 (x = 10)	4,42
Se-4 (x = 30)	4,69
Se-6 (x = 50)	4,94

1.3.5 Caractérisations optiques

Les caractérisations optiques des verres synthésés ont été réalisées dans l'UV-Vis-NIR à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 1050 et dans l'IR grâce à un spectrophotomètre à

transformée de Fourier Tensor 37. Ainsi, la qualité optique des verres a pu être vérifiée sur toute la gamme spectrale de transparence des verres de chalcogénures. La fenêtre de transmission des matériaux diélectriques est comprise entre la bande interdite aux courtes longueurs d'onde et l'absorption multi-phononique aux grandes longueurs d'onde. La présence d'électrons non-liants dans la matrice a un fort impact sur la distance entre ces deux bandes d'absorption autrement dit sur la fenêtre de transmission.

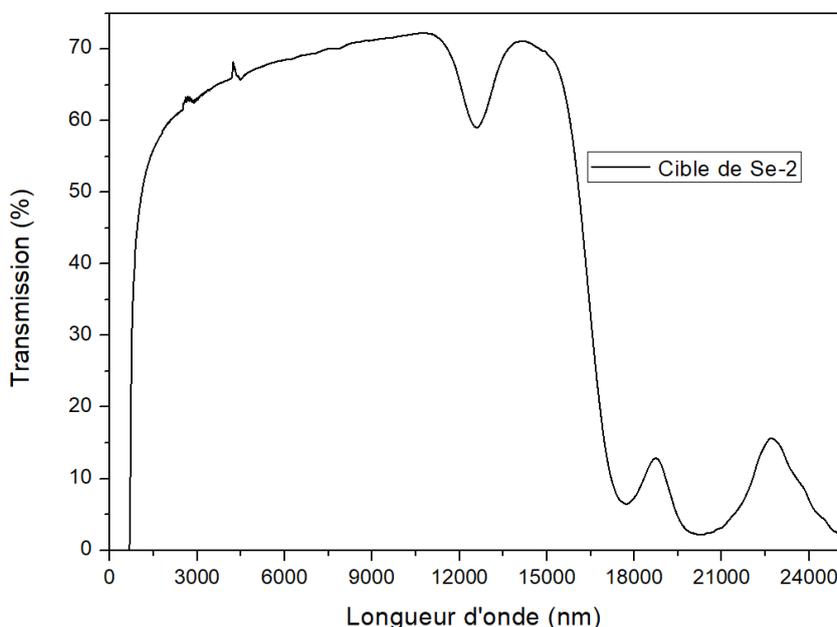


Figure 30 : Fenêtre de transmission d'un verre de chalcogénures (Se-2) d'environ 2 mm d'épaisseur

La Figure 30 montre la fenêtre de transmission obtenue avec un échantillon de verre de composition Se-2 d'environ 2 mm d'épaisseur. La bande d'absorption qui y est visible correspond à l'absorption de la liaison Ge-O. La coupure n'étant pas parfaitement franche, la présence de petits cristaux au sein de ce verre est suspectée.

1.3.6 Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection de photons inélastiquement diffusés induits par l'interaction entre l'échantillon et un faisceau de lumière monochromatique. La différence de fréquence entre la source de photons et le photon diffusé fournit des informations sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion. Cette technique est complémentaire à la spectroscopie infrarouge car certains modes de vibration ne sont actifs qu'en Raman et d'autres uniquement dans l'infrarouge suivant les règles de sélection spécifiques régissant ces deux méthodes spectroscopiques vibrationnelles.

L'énergie lumineuse tend à exciter les différents modes de vibrations des liaisons provoquant une déformation qui modifie les angles entre liaisons ou une variation de distance interatomique. Ainsi, deux modes de vibration principaux sont classiquement distingués pour des entités moléculaires. Ceux d'élongations provoquent des variations de longueur de liaison et peuvent être symétriques (en première approximation, actif en Raman) ou antisymétriques (plutôt actif en IR) correspondant à une fréquence différente pour chacun de ces deux modes. Les modes de déformation correspondent à une variation des angles de liaison dans le plan et hors du plan. Les vibrations de déformations sont

généralement présentes à plus bas nombre d'onde nécessitant moins d'énergie que ceux d'élongation.

Dans la littérature, les auteurs s'accordent sur l'organisation des verres de chalcogénures du système Ge-Sb-Se en réseau composé principalement de tétraèdres $[\text{GeSe}_4]$ connectés par les sommets ou par les arêtes et de pyramides $[\text{Sb}_2\text{Se}_3]$. Cette interprétation est en accord avec le modèle CONM (Chemically Ordered Network Model) qui considère que la formation de liaisons hétéropolaires est favorisée par rapport à celle de liaisons homopolaires car énergiquement moins favorable. L'énergie de la liaison Ge-Se étant la plus élevée, elle est préférentiellement formée d'où la présence de tétraèdres $[\text{GeSe}_4]$. Ce qui signifie dans le cadre des verres Ge-Sb-Se, qu'un verre de composition stœchiométrique est constitué d'entités ayant des liaisons hétéropolaires. Des liaisons homopolaires (liaisons Ge-Ge ou Se-Se) apparaissent uniquement dans le cas d'un excès en germanium ou en sélénium. Pour prédire la formation de ces liaisons, l'écart à la stœchiométrie R peut être calculé via la formule suivante :

$$R = \frac{zN_c(\text{Se})}{xN_c(\text{Ge}) + yN_c(\text{Sb})} \quad \text{Equation 3}$$

R permet ainsi de déterminer les compositions sur-stœchiométriques en chalcogènes qui privilégieront l'apparition des liaisons Se-Se, des compositions sous-stœchiométriques dans lesquelles se formeront des liaisons Ge-Ge et Sb-Sb.

Considérons maintenant, l'approche topologique. Cette approche considère que les verres les plus stables possèdent un nombre de contraintes à courte distance N_{con} égal au nombre de degrés de liberté des atomes [25, 29]. Le réseau est dit flexible, isostatique ou rigide si le nombre de contraintes est inférieur, égal ou supérieur au nombre de degrés de liberté. Ce nombre est exprimé par l'équation suivante.

$$N_{con} = \frac{Z}{2} + (2Z - 3) \quad \text{Equation 4}$$

Où Z est le nombre de coordination moyen. Dans les verres de notre système, le germanium et l'antimoine se retrouvent liés à respectivement à quatre et trois atomes de sélénium. Ils forment ainsi un réseau réticulé constitué d'entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$ et de tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ [30].

Les différents modes de vibrations actifs en Raman attribués pour les verres de chalcogénures Ge-Sb-Se sont répertoriés dans le [Tableau 8](#). Les fréquences de vibrations dépendent des masses des atomes et des forces de liaison.

Tableau 8 : Attributions des modes de vibrations actifs en Raman dans les verres du diagramme ternaire Ge-Sb-Se

Fréquence (cm ⁻¹)	Vibration associée	Références
285-300	F2 vibration d'élongation antisymétrique des tétraèdres [GeSe ₄] liés par les sommets et les arêtes	[6, 31]
270	Ge-Ge vibration d'élongation dans des entités de type [Ge-Ge _m Se _{4-m} (m = 1,2,3,4)] incluant les entités de type [Ge ₂ Se _{6/2}]	[6, 13, 32]
235-265	A ¹ vibration d'élongation symétrique des liaisons Se-Se dans les chaînes courtes, longues ou de cycles	[33, 34]
215	A ₁ ^c vibration d'élongation symétrique des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres [GeSe _{4/2}] liés par les arêtes	[6, 13, 35, 36]
200	A ¹ vibration d'élongation symétrique des liaisons Ge-Se dans les tétraèdres [GeSe _{4/2}] liés par les sommets	[6, 13, 32, 35, 36]
190	E ¹ vibration d'élongation symétrique des liaisons Sb-Se dans les pyramides [SbSe _{3/2}]	[6, 32, 34]
175	Vibration d'élongation symétrique des liaisons homopolaires Ge-Ge dans les entités [Ge ₂ Se _{6/2}]	[6, 36, 37]
160	Vibration d'élongation symétrique des liaisons homopolaires Sb-Sb dans [Se ₂ Sb-SbSe ₂]	[6, 32]
145	Déformation de la liaison Se-Se	[36]
138	Déformation des chaînes polymériques Se _n	[36]

Les spectres de diffusion Raman ont été collectés à température ambiante sous excitation laser à 785 nm à l'aide d'un spectromètre couplé à un microscope [36]. Pour éviter les phénomènes photoinduits, des filtres de densité optique ont été sélectionnés pour réduire la puissance laser focalisée sur les échantillons.

La *Figure 31* représente les spectres de diffusion Raman des cibles synthétisées, c'est-à-dire des cibles GeSe₂ ou Se-0 (x = 0), Se-1 (x = 5), Se-2 (x = 10), Se-4 (x = 30) et Se-6 (x = 50).

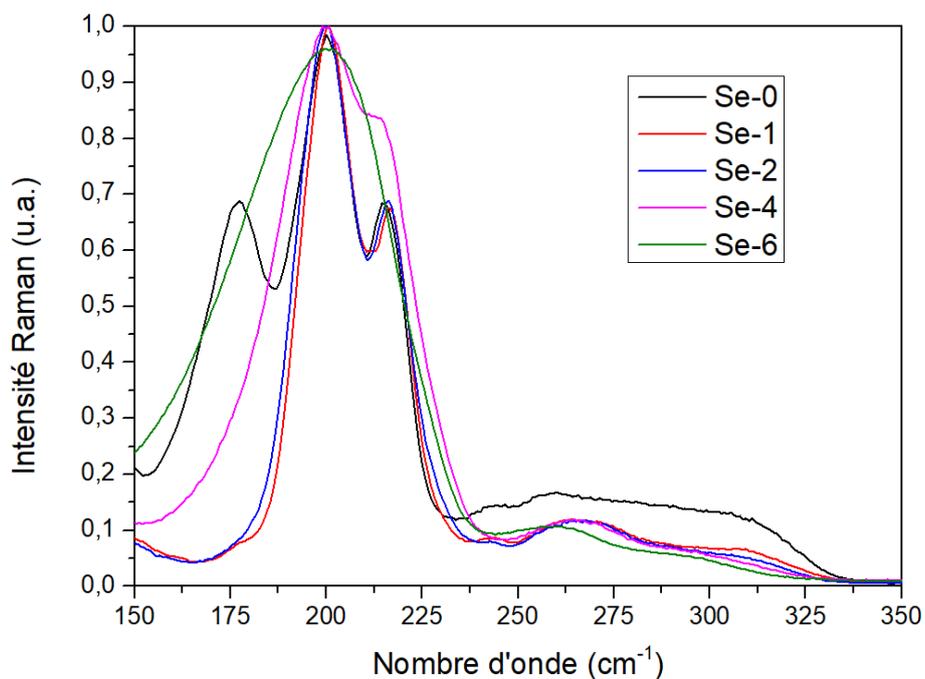


Figure 31 : Spectres de diffusion Raman des verres du système Ge-Sb-Se synthésés

Des différences notables apparaissent entre les différents spectres. Pour mieux les apprécier, la [Figure 32](#) montre les spectres de diffusion Raman de chaque composition avec sa désomation réalisée séparément. Les désomations sont réalisées à l'aide du logiciel Origin et de la fonction gaussienne [38].

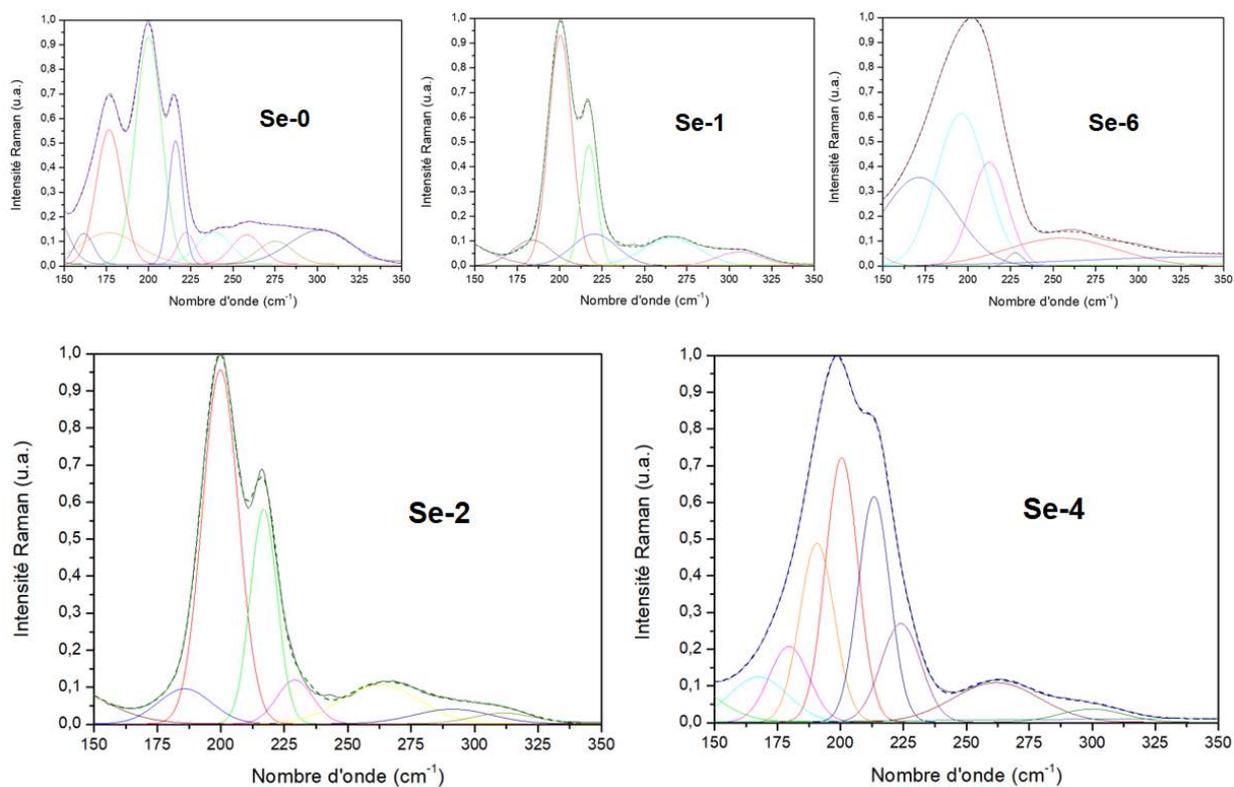


Figure 32 : Spectres de diffusion Raman des verres synthésés et leurs désomations

Deux pics principaux sont observés à environ 200 et 215 cm^{-1} et correspondent respectivement au mode d'étirement symétrique (A_1) des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets et au mode de vibration A_1^c de ces mêmes tétraèdres mais reliés par les arêtes cette fois-ci. On observe également une bande vers 265 cm^{-1} correspondant à l'étirement symétrique des liaisons Se-Se dans les tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$. Aux environs de 190 cm^{-1} se trouve une bande correspondant aux vibrations des liaisons Sb-Se dans les entités pyramidales $[\text{SbSe}_{3/2}]$ pyramidal. Les spectres présentent également un pic à environ 170 cm^{-1} caractéristique des vibrations Ge-Ge des entités $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$.

L'augmentation d'antimoine dans la composition du verre tend à diminuer l'intensité des bandes à environ 200 et 215 cm^{-1} . On remarque également un élargissement de la bande à environ 190 cm^{-1} et une augmentation de la bande à environ 160 cm^{-1} correspondant aux vibrations Sb-Sb dans les entités $[\text{Se}_2\text{Sb-SbSe}_2]$. Une diminution de la bande à environ 230 cm^{-1} et correspondant à l'étirement symétrique des liaisons Se_n est également observée.

Les analyses Raman effectuées à différents endroits des cibles, sur les deux faces, au centre et sur les bords, permettent de vérifier la bonne homogénéité des cibles synthétisées (Figure 33).

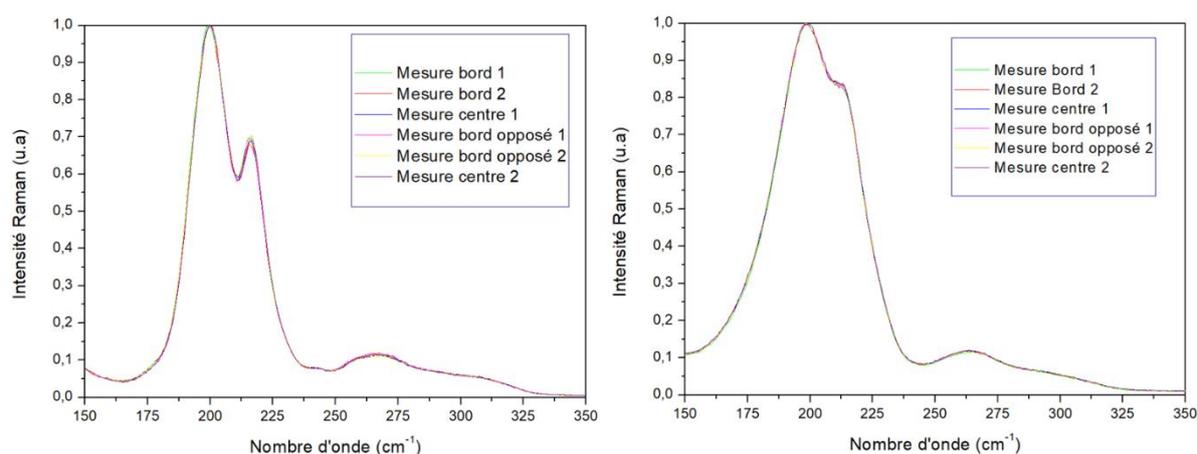


Figure 33 : Courbes Raman obtenues à différents endroits sur les deux faces d'une cible de Se-2 (à gauche) et d'une cible de Se-4 (à droite)

2. Obtention d'un guide d'onde

Si la recherche en optique guidée à base de verres de chalcogénures est réalisée en grande partie sur la fibre optique, la technologie s'est orientée vers la réalisation de composants optiques intégrés pour répondre au besoin de la miniaturisation. En effet, les capteurs permettant de réaliser des mesures *in situ* doivent être portatifs, donc de petite taille. Idéalement, les différents composants tels les sources, les détecteurs et les filtres, entre-autres, sont déposés sur une même puce et interconnectés entre eux par des guides d'ondes optiques. Ces plateformes intégrées développées principalement dans le proche infrarouge pour répondre essentiellement aux besoins des télécommunications sont intéressantes de par leur coût peu élevé, le faible encombrement de leur dispositif et la possibilité qu'ils offrent de coupler différentes fonctions au sein d'un même composant (amplificateur, détecteur, etc..). De plus, l'élaboration d'un guide d'onde pour l'optique intégrée permet une meilleure détection des molécules polluantes due à l'amélioration du confinement de la lumière qu'il induit. La fabrication d'un élément en optique intégrée commence par la réalisation de structures optiques planaires qui seront ensuite gravées. Le principe du guidage optique est d'obliger un champ électromagnétique à se propager dans une direction donnée. Ce

champ est maintenu confiné dans une couche mince par réflexion totale aux interfaces de cette dernière. Ici, nous nous intéresserons à des guides dans lesquels l'indice de la couche guidante est supposé constant sur toute son épaisseur et encadrée par deux milieux d'indice inférieur (Figure 34), appelés guides à saut d'indice [39].

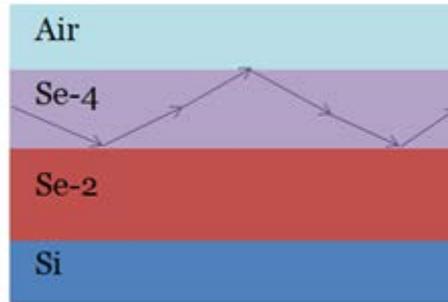


Figure 34 : Schéma de principe du guide d'onde en chalcogénures où $n_{Se-4} > n_{Se-2} > n_{air}$

Ainsi, la réalisation de guide d'onde pour l'optique intégrée nécessite la fabrication de films minces de très bonne qualité optique. Parallèlement aux contraintes optiques, les contraintes non optiques telles la dureté, l'adhésion, la sensibilité à l'environnement, le vieillissement sont également cruciales. Plusieurs techniques sont utilisées pour la réalisation de couches minces de verres de chalcogénures. Les plus répandues étant l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique. Pour éviter les problèmes d'adhérence et de stœchiométrie rencontrés avec l'évaporation thermique et les risques de production de micro-particules provoquées par les impacts trop brutaux sur la cible lors de l'ablation laser, le choix s'est porté sur la pulvérisation cathodique. De plus, cette technique permet l'obtention d'une qualité optique et morphologique des films élevée.

2.1 Dépôts de couches minces par pulvérisation cathodique

Le dépôt de couches minces regroupe des techniques diverses et variées. Ces techniques permettent de déposer sur un substrat des couches allant de la couche atomique à une dizaine de micromètres et peuvent être classées en deux catégories : les méthodes de dépôt chimiques et physiques. Parmi les techniques de la première catégorie, on peut citer notamment le procédé sol-gel, le spin-coating ou le dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD). Classés dans la seconde catégorie se trouvent l'évaporation basée sur un effet thermique et la pulvérisation basée sur un effet mécanique, elles-mêmes subdivisées en plusieurs sous-catégories comme l'ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition, PLD) ou l'épitaxie par jets moléculaires (Molecular Beam Epitaxy, MBE).

Le choix de la technique de dépôt se base sur la nature du matériau à déposer et le type de couche mince que l'on souhaite obtenir (son épaisseur, son arrangement atomique, etc). Pour la réalisation de couches minces amorphes de chalcogénures, les techniques de dépôt les plus souvent citées sont l'évaporation thermique, l'ablation laser pulsée et la pulvérisation cathodique. Les composés de séléniures se dissocient au chauffage et se recombinaient sur le substrat. Si les conditions de surface de ce dernier sont favorables, la recombinaison s'effectue avec une stœchiométrie correcte. Lors de l'évaporation, le matériau à déposer est placé dans l'enceinte du bâti d'évaporation sur un support chauffé à une température amenant sa pression de vapeur à une valeur nettement supérieure à la pression de l'enceinte sous vide. La pression dans l'enceinte est telle que la distance entre la cible et le substrat est inférieure au libre parcours moyen des atomes. Ainsi, les atomes évaporés peuvent atteindre le substrat sans subir de collision ce qui induit une bonne qualité de la couche mince

déposée. Le chauffage du matériau cible peut être obtenu par effet Joule (résistif), en utilisant un canon à électrons, par induction ou encore en utilisant un faisceau laser. La stœchiométrie des couches minces obtenues est généralement différente de celle du matériau cible et l'arrangement des atomes dans la couche est principalement amorphe si le substrat n'est pas chauffé au cours du dépôt pour initier la cristallisation du matériau déposé. Le principe de l'ablation laser pulsée consiste à irradier la cible à déposer par un puissant faisceau laser focalisé situé à l'extérieur de l'enceinte sous vide (généralement un excimère ou un YAG : Nd). Au-dessus du seuil d'ablation des atomes, des électrons, des agglomérats et des amas sont éjectés de la surface et il apparaît un plasma qui a une très forte densité de particules et une température d'excitation élevée. En fonction du matériau cible, la fluence (énergie par unité de surface) du laser nécessaire pour produire le plasma n'est pas la même. Les particules présentes dans le plasma se déposent ensuite sur le substrat. La densité des couches minces obtenues est importante et leur stœchiométrie contrôlée. Néanmoins, la violence de l'impact entre le faisceau laser et la cible produit des microparticules et les dimensions des couches déposées sont limitées du fait de la focalisation du laser sur une petite surface du matériau cible.

Ainsi, ces méthodes permettent toutes deux l'obtention de couches minces de chalcogénures. Cependant, des études ont démontré l'intérêt de la pulvérisation cathodique pour le développement de guides d'ondes en chalcogénures [40, 41], l'ISCR a décidé il y a quelques années, de se munir d'un bâti de pulvérisation cathodique destiné au dépôt de couches minces de chalcogénures. De plus cette méthode de dépôt conduisant à l'obtention de couches minces de bonne qualité optique présentant une densité intéressante, une bonne adhérence au substrat, une stœchiométrie proche de celle de la cible et une vitesse de dépôt compatible avec des caractéristiques optogéométriques dédiées au moyen IR, c'est cette méthode qui a été choisie pour cette étude. Nous allons maintenant l'aborder plus en détails bien que brièvement.

2.1.1 Principe de la pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique est un procédé par lequel le matériau à déposer est éjecté de la surface d'un solide par le bombardement de ladite surface par des particules énergétiques (des ions argon généralement). Lorsque l'énergie de la particule est suffisante, elle va en effet casser les liaisons qui maintenaient l'atome sur la surface et l'y déloger. Par la pulvérisation cathodique, des matériaux très différents peuvent être élaborés, des conducteurs, des isolants, des matériaux avec un arrangement cristallin ou amorphe. La pulvérisation peut être utilisée pour attaquer des surfaces (etching) ou, comme dans notre cas, pour déposer des couches minces. Ces couches minces trouvent leurs applications dans des domaines aussi divers que la mécanique, l'électronique ou encore l'optique. Le matériau à déposer se présente sous forme d'un disque, d'un cylindre ou d'une plaque rectangulaire, suivant la géométrie de l'enceinte et des cathodes, appelé cible. Cette dernière est généralement fixée par collage ou brasure sur la cathode. Cette électrode, refroidie par circulation d'eau, est reliée à la borne négative d'une alimentation. L'intérêt principal du dépôt par pulvérisation est son universalité. En effet, puisque le matériau à déposer passe en phase vapeur à la suite d'un procédé essentiellement mécanique et non chimique, on peut déposer pratiquement tous les matériaux inorganiques. Pour pulvériser des matériaux isolants, il faut une décharge entretenue par une tension à haute fréquence (HF ou RF, 13.56 MHz). Un des avantages de la pulvérisation, notamment par rapport à l'évaporation, est la possibilité d'obtenir une composition de couche très proche de celle de la cible. La bonne uniformité de dépôt sur de grandes surfaces est également accessible par cette technique. Toutefois, l'énergie importante des atomes pulvérisés peut provoquer de fortes

contraintes mécaniques dans la couche mince déposée. Le schéma de principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la *Figure 35*.

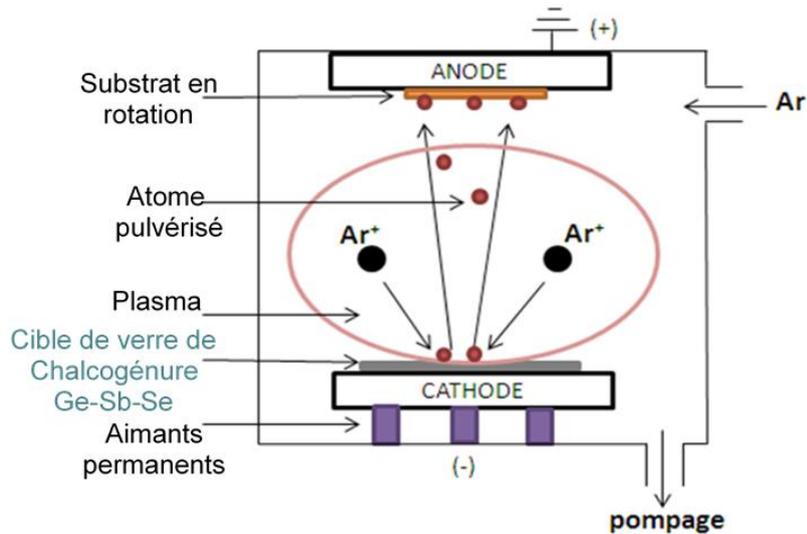


Figure 35 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique RF magnétron

Les paramètres d'un dépôt de couches minces par pulvérisation peuvent être, suivant le bâti utilisé :

- La pression de l'enceinte de pulvérisation
- La composition des gaz résiduels
- La puissance appliquée sur la cible
- La distance cible-substrat
- Les polarisations appliquées et résiduelles
- La densité de courant cible
- Le potentiel du plasma
- La géométrie de l'ensemble
- La présence ou non de champs magnétiques

Le rendement de pulvérisation est le rapport entre les atomes pulvérisés et les particules énergétiques incidentes. Il dépend de la masse et de l'énergie des particules incidentes ainsi que des caractéristiques de la cible à pulvériser. Ce rendement est sensible à l'angle d'incidence des particules de bombardement. L'augmentation de cet angle par rapport à la normale permet d'augmenter fortement le rendement de pulvérisation pour la majorité des matériaux. Pour optimiser le rendement de pulvérisation, il faut trouver la meilleure adéquation possible entre la masse des particules incidentes et celle des atomes de la cible. Les rendements de pulvérisation sont différents pour chaque atome et conduisent à une modification de la composition d'équilibre du matériau à déposer. Ainsi, lorsque l'on pulvérise une cible composée d'au moins deux éléments chimiques différents, il faut prendre en compte leurs vitesses de pulvérisation relatives. Une pré-pulvérisation de la cible sera alors nécessaire pour atteindre un état d'équilibre entre le rendement de pulvérisation de chaque élément et sa concentration à la surface de la cible. Le rendement est également influencé par d'autres facteurs tels que la densité, la rugosité de surface, la cristallinité ou la température de la cible.

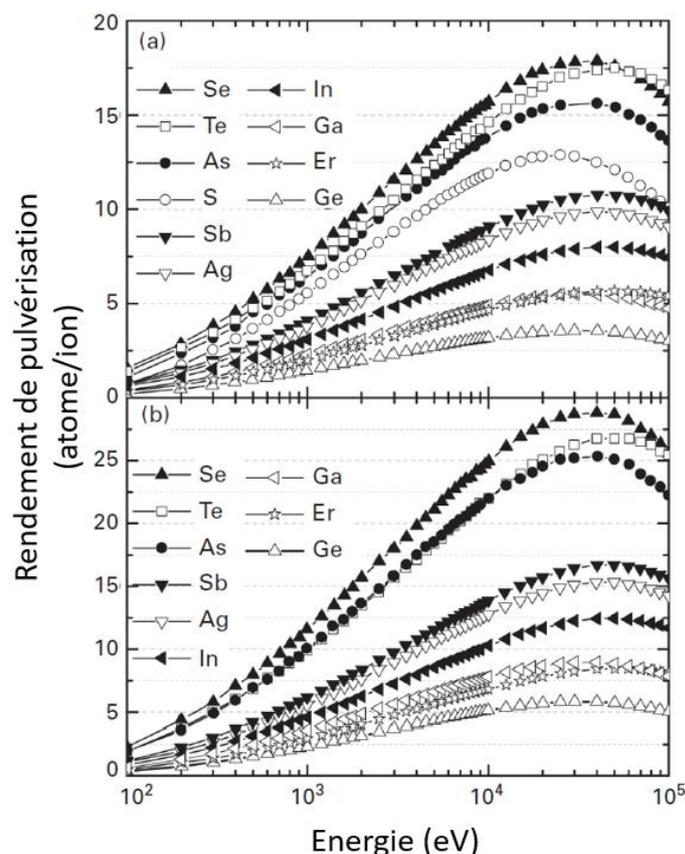


Figure 36 : Rendement de pulvérisation de différents éléments en fonction de l'énergie des ions Ar⁺ incidents pour deux angles différents : 0° (a) et 45° (b) par rapport à la normale [42]

La Figure 36 montre que, dans le cas des cibles du système Ge-Sb-Sb, les rendements de pulvérisation des éléments Ge et Se par exemple, sont très différents.

Les matériaux qui conduisent mal la chaleur risquent de chauffer de manière excessive. Pour éviter cela, ils doivent bénéficier d'un bon contact thermique avec la plaque porte-cible qui est refroidie par eau. Le contact peut se faire par brasure métallique ou avec une colle époxy chargée de poudre d'argent [1].

2.1.2 Dispositif utilisé

Le dispositif présent au sein du laboratoire est un bâti de pulvérisation cathodique RF (radiofréquence) magnétron (Leybold Univex 300). En effet, les cibles étant isolantes, il faut éviter l'accumulation de charges sur ces dernières. D'où l'utilisation de ce type de pulvérisation dans laquelle le signe de la polarisation anode-cathode est changé à haute fréquence, de l'ordre de 13,56 MHz. De plus, les vitesses de dépôt peuvent être considérablement augmentées grâce à l'emploi de cathodes dites magnétron. En effet, ces cathodes sont de type diode avec des aimants permanents puissants situés derrière la cible. Les champs magnétiques produits par ces aimants sont utilisés pour piéger des électrons dans des configurations en boucles fermées. La densité électronique importante dans ces boucles va entraîner, à la suite de collisions, la production d'un courant ionique important d'où une vitesse de pulvérisation plus élevée. Le bâti utilisé possède deux cathodes magnétron, deux portes-cibles de diamètre 50 mm et une tourelle porte-substrats tournante permettant de mettre quatre substrat sous vide en même temps.

2.1.3 Dépôt des couches minces

Les cibles à déposer ont été fixées au-dessus des aimants magnétrons dans l'enceinte de la machine de pulvérisation. Après nettoyage à l'isopropanol et séchage thermique ou sous flux d'azote, les substrats sont positionnés au-dessus des cibles, sur la tourelle porte-échantillons. Un vide primaire puis secondaire (pompe turbomoléculaire) est alors effectué. La pression en Argon dans l'enceinte est ensuite réglée, de même que la puissance appliquée sur les cibles, puis le plasma est créé. Des caches situés juste au-dessus des cibles permettent de réaliser le pré-sputtering avec les substrats dans l'enceinte du bâti. Après une détermination préliminaire de la vitesse de dépôt, les temps de dépôt sont ajustés sur l'épaisseur des couches souhaitées. Une puissance de 15 W appliquée sur les cibles constituant un bon compromis entre vitesse de dépôt et dégradation de la cible, c'est cette puissance qui sera appliquée par la suite pour les dépôts de couches minces. Seule la cible Se-6 sera déposée avec une puissance appliquée plus basse (10 W) au vu de sa fragilité. Nous verrons par la suite comment les épaisseurs des couches composant les structures ont été déterminées. Au cours des dépôts, les substrats sont en rotation et la puissance réfléchie est maintenue à 0 W.

2.2 Caractérisations des couches minces

Les couches minces des verres $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ ont été déposées sur des substrats de différentes natures en fonction des caractérisations souhaitées :

- Sur des substrats de verres borosilicates (BK7) pour les caractérisations en transmission UV-Vis, Raman et les analyses par couplage avec un prisme.
- Sur des substrats de silicium (Si) pour les analyses, MEB, ellipsométriques et les mesures par AFM et les analyses par couplage avec prisme également

2.2.1 Analyse de la composition

L'analyse des couches minces déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron avec les cibles Ge-Sb-Se synthétisées a été réalisée par EDS. Une comparaison entre les compositions réelles obtenues par cette méthode avec des échantillons de cible et de couches minces a ainsi pu être effectuée ([Tableau 9](#)).

Tableau 9 : Compositions des cibles et des couches minces synthétisées déterminées par EDS

Verre	Pression d'Ar (mbar)	Ge (% _{at})	Sb (% _{at})	Se (% _{at})
Cible Se-0	/	33,0	0,0	67,0
Couche mince Se-0	5.10 ⁻³	35,7	0,0	64,3
Couche mince Se-0	1.10 ⁻²	34,3	0,0	65,7
Cible Se-1	/	31,2	3,2	65,6
Couche mince Se-1	5.10 ⁻³	32,8	3,3	63,9
Couche mince Se-1	1.10 ⁻²	30,9	3,0	66,1
Cible Se-2	/	28,1	6,3	65,6
Couche mince Se-2	5.10 ⁻³	31,3	6,1	62,6
Couche mince Se-2	1.10 ⁻²	29,4	5,8	64,8
Cible Se-4	/	19,6	16,5	63,9
Couche mince Se-4	5.10 ⁻³	22,3	16,1	61,6
Couche mince Se-4	1.10 ⁻²	21,0	15,7	63,3
Cible Se-6	/	12,8	24,2	63,0
Couche mince Se-6	5.10 ⁻³	15,9	25,6	58,5
Couche mince Se-6	1.10 ⁻²	14,7	24,7	60,6

Globalement, les couches minces pulvérisées présentent un excès en germanium et un déficit sélénium et une relative invariabilité en antimoine par rapport aux cibles. Cette tendance est accentuée pour les dépôts réalisés à 5.10⁻³ mbar par rapport à ceux réalisés à 1.10⁻² mbar qui sont ainsi plus proches de la composition des cibles. Néanmoins, aux deux pressions d'Ar, les compositions chimiques des couches minces sont proches de celles des cibles et donc de la composition stœchiométrique.

Comme nous l'avons vu précédemment, le sélénium présente le rendement de pulvérisation le plus élevé. Ainsi, la cible doit s'appauvrir rapidement en sélénium jusqu'à une composition d'équilibre déficitaire en cet élément. La pulvérisation affecte préférentiellement les énergies de liaison les plus faibles. Les énergies des liaisons Ge-Se et Sb-Se sont comprises entre 206 et 230 kJ/mol et entre 184 et 215 kJ/mol respectivement [17, 43]. Ainsi, les énergies de liaison sont similaires mais les masses des éléments différentes. L'antimoine est un élément lourd par rapport au germanium et au sélénium (121, 79 g.mol⁻¹ (Sb) contre 72,64 (Ge) et 78,96 g.mol⁻¹ (Se)) et possède un rendement de pulvérisation supérieur au germanium. Ces caractéristiques peuvent expliquer que la différence de composition soit plus faible dans le cas de l'antimoine. Les différences observées entre les dépôts réalisés à 5.10⁻³ mbar et ceux réalisés à 1.10⁻² mbar peuvent provenir des différences d'énergie des espèces arrivant à la surface du substrat. En effet, Les espèces pulvérisées ayant une énergie élevée peuvent provoquer une pulvérisation préférentielle des espèces de faible poids du film en croissance. Ainsi, lors de la pulvérisation de cibles constituées de plusieurs éléments comme c'est le cas ici, les

rendements de pulvérisation dépendent des énergies de liaison et des masses des atomes constitutifs de la cible pulvérisée ainsi que des paramètres de dépôts comme la pression d'Ar par exemple.

2.2.2 Caractérisations par AFM et MEB

La microscopie à force atomique est une technique polyvalente et puissante de microscopie à champ proche pour étudier des échantillons à l'échelle nanométrique. En effet, un microscope à force atomique peut imager une topographie en trois dimensions et permet la détermination de propriétés de surface telles que la rugosité. Une fine pointe située à l'extrémité d'un levier (cantilever), va être déplacée à la surface de l'échantillon à analyser. Le cantilever est flexible et se déforme en fonction des interactions se produisant entre la pointe et la surface (forces électrostatiques, de Van-der-Waals, de répulsion ionique, etc). Un laser, situé à l'arrière du cantilever et réfléchi ensuite sur des photodétecteurs, permet de mesurer optiquement les déplacements du cantilever et de remonter ainsi à la topographie de surface de l'échantillon (Figure 37).

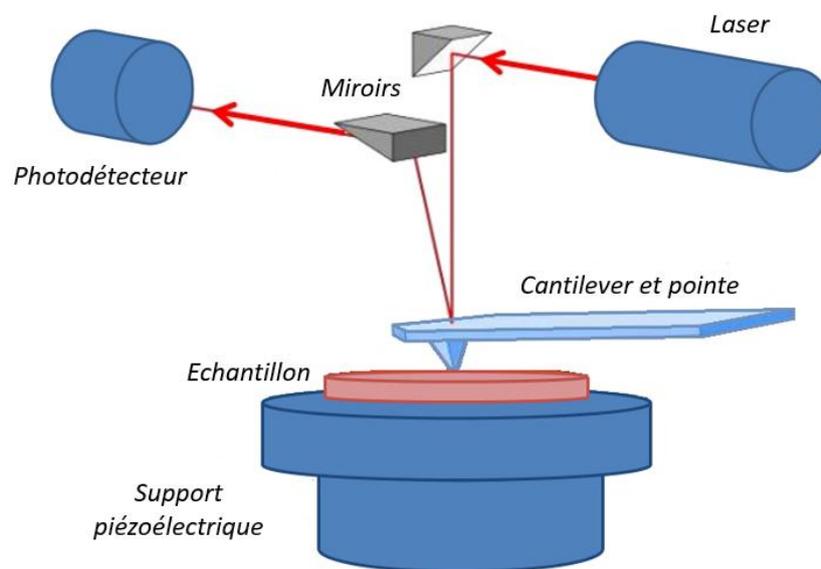


Figure 37 : Schéma de principe de la microscopie à force atomique

De plus, l'AFM peut générer des images avec une résolution à grande échelle et une préparation d'échantillon minimale. Les analyses AFM ont été réalisées à l'aide d'un appareil Ntegra Prima, NT-MDT et de pointes NTG01. Ces dernières ont été utilisées avec le mode semi-contact, ce qui signifie que les forces mises en jeu sont majoritairement attractives. La pointe est forcée à osciller au-dessus de l'échantillon, lorsqu'elle entre en contact avec ce dernier, son amplitude est diminuée et il en résulte un décalage de phase. Cette différence va ensuite être traduite par un contraste de couleur pour rendre compte de la topographie de l'échantillon (Figure 38).

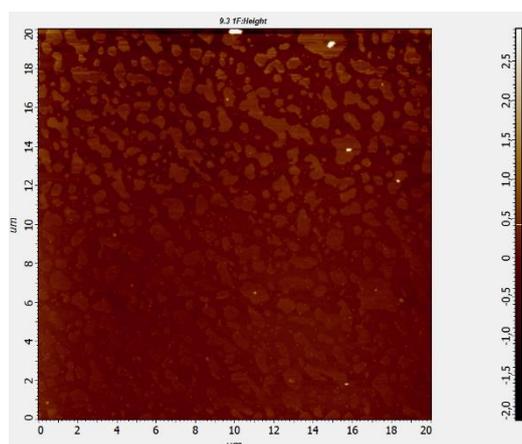


Figure 38 : Image AFM de la surface d'un substrat de silicium

Les valeurs de rugosité obtenues pour les différents verres de chalcogénures étudiés sont résumées dans le [Tableau 10](#). Les couches analysées ont été déposées en considérant deux pressions d'Argon avec une puissance appliquée sur les cibles de 15 W, excepté pour la cible Se-6 pour laquelle la puissance appliquée était de 10 W.

Tableau 10 : Rugosités obtenues pour les différentes compositions synthétisées en fonction de la pression d'Ar

Composition	Pression d'Ar (mBar)	Rugosité (nm)
Se-0	5.10^{-3}	0,309
Se-0	1.10^{-2}	0,340
Se-1	5.10^{-3}	0,305
Se-1	1.10^{-2}	0,396
Se-2	5.10^{-3}	0,232
Se-2	1.10^{-2}	0,244
Se-4	5.10^{-3}	0,217
Se-4	1.10^{-2}	0,217
Se-6	5.10^{-3}	0,218
Se-6	1.10^{-2}	0,243

Ainsi, les rugosités des couches déposées avec l'ensemble des compositions sont faibles. Les rugosités mesurées sur les couches minces déposées à 5.10^{-3} mBar, sont généralement plus faibles que celles obtenues sur des couches déposées à 1.10^{-2} mBar. De plus, il semblerait que l'augmentation du pourcentage d'antimoine des compositions, tend à diminuer la rugosité de surface des couches minces.

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour étudier la morphologie des couches minces. Les images obtenues pour les couches de différentes compositions synthétisées démontrent qu'il n'y a pas d'aspect granulaire en surface et ni de fissures ou d'aspect colonnaire sur la tranche de la couche, même pour les couches plus épaisses de 5 µm. Cependant, les couches obtenues avec la cible Se-0 ($GeSe_2$) montrent une qualité de surface moindre avec quelque défauts de surface et la croissance de la couche s'effectue cette fois-ci avec un aspect colonnaire ([Figure 39](#)). Ces couches présentent également une rugosité mesurée par AFM supérieure à celles obtenues avec les autres compositions de verres. Ceci peut être dû à la porosité plus importante au sein de la vitrocéramique de composition $GeSe_2$ qui ne permettrait pas une bonne gestion de la vitesse de pulvérisation au cours du dépôt et qui serait donc inhomogène. Bien qu'une cristallisation de la couche mince Se-0

n'ait pas été clairement identifiée, une altération de la surface pourrait avoir pour origine une tendance plus marquée à la cristallisation que les autres compositions du système pseudo-binaires.

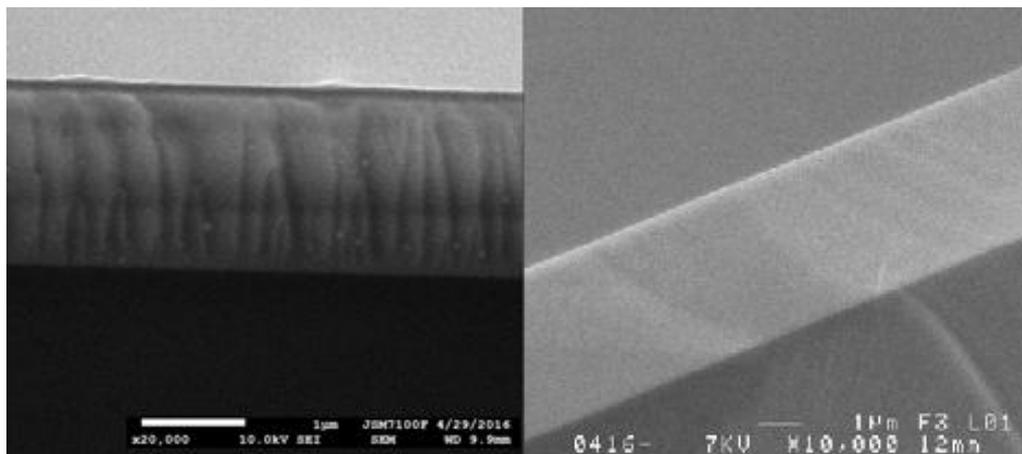


Figure 39 : Images MEB en section d'une couche mince de Se-0 (à gauche) et d'une couche mince de Se-4 (à droite)

2.2.3 Caractérisation structurale par spectroscopie de diffusion Raman

A l'instar des cibles de verre massif, les couches minces déposées ont été caractérisées par analyse Raman. Les couches minces ont été déposées sous une pression d'Argon de 5.10^{-3} mBar et de 1.10^{-2} mbar. Des comparaisons ont été effectuées entre les couches minces déposées sous ces deux pressions d'Ar avec les cibles Se-0, Se-1 et Se-4 (Figure 40). L'analyse concernant les cibles Se-2 et Se-6 ayant déjà été réalisée lors des travaux de thèse d'Emeline Baudet (Figure 41), elle n'a pas été refaite ici.

Les spectres se composent de trois bandes principales : une bande située à environ 175 cm^{-1} qui correspond aux vibrations des liaisons Ge-Ge dans les entités $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$, une bande à environ 200 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation symétrique des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les sommets et une bande située à environ 215 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des tétraèdres $[\text{GeSe}_{4/2}]$ reliés par les arêtes.

Sur ces spectres, on observe une diminution de l'intensité de la bande située à environ 175 cm^{-1} pour les dépôts effectués à 1.10^{-2} mbar par rapport à ceux effectués à 5.10^{-3} mbar. Ainsi, plus la pression augmente et plus les liaisons Ge-Ge dans les entités $\text{Ge}_2\text{Se}_{6/2}$ diminuent. Les dépôts effectués à 1.10^{-2} mbar sont plus proches de la composition de la cible que les dépôts effectués à 5.10^{-3} mbar. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de l'analyse de la composition des couches minces par EDS.

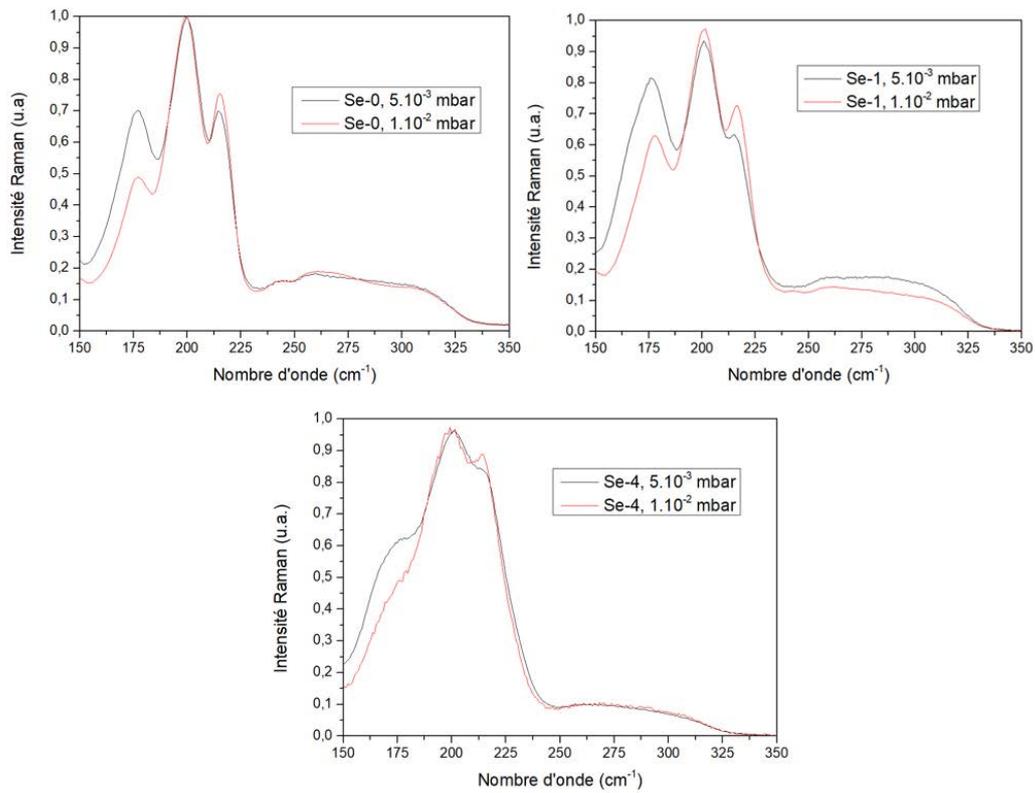


Figure 40 : Spectres de diffusion Raman des couches minces des cibles de Se-0, Se-1 et Se-4

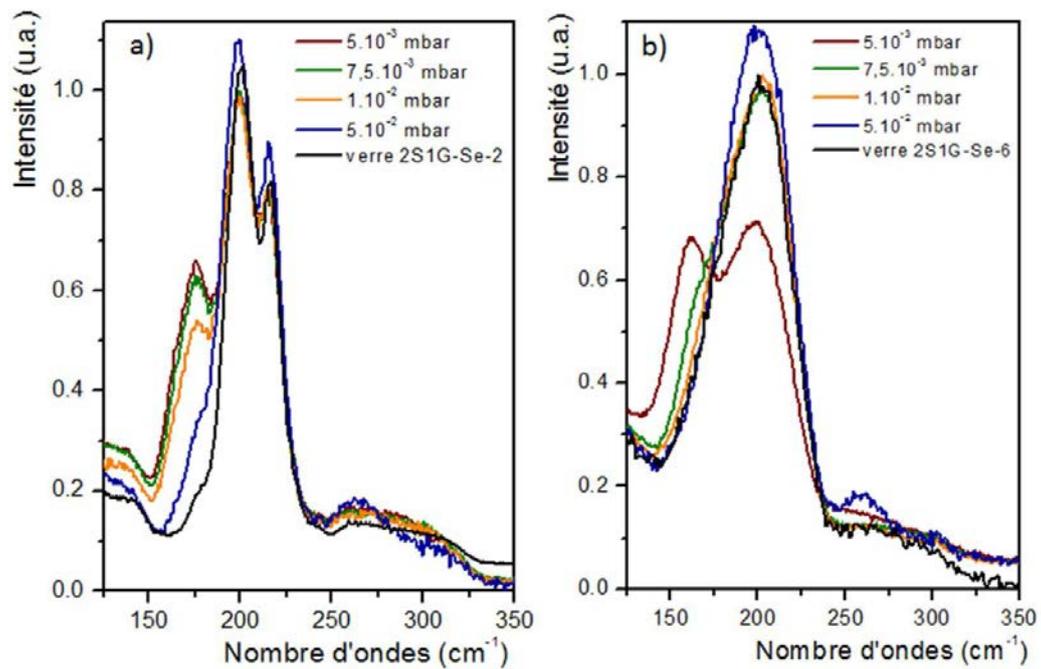


Figure 41 : Spectres de diffusion Raman des couches minces Se-2 et Se-6 [23]

La comparaison entre les spectres de diffusion Raman des cibles et des couches minces correspondant à ces dernières peut s'effectuer d'après la [Figure 42](#). Les couches minces ont été déposées sous une pression d'Ar de 5.10^{-3} mbar.

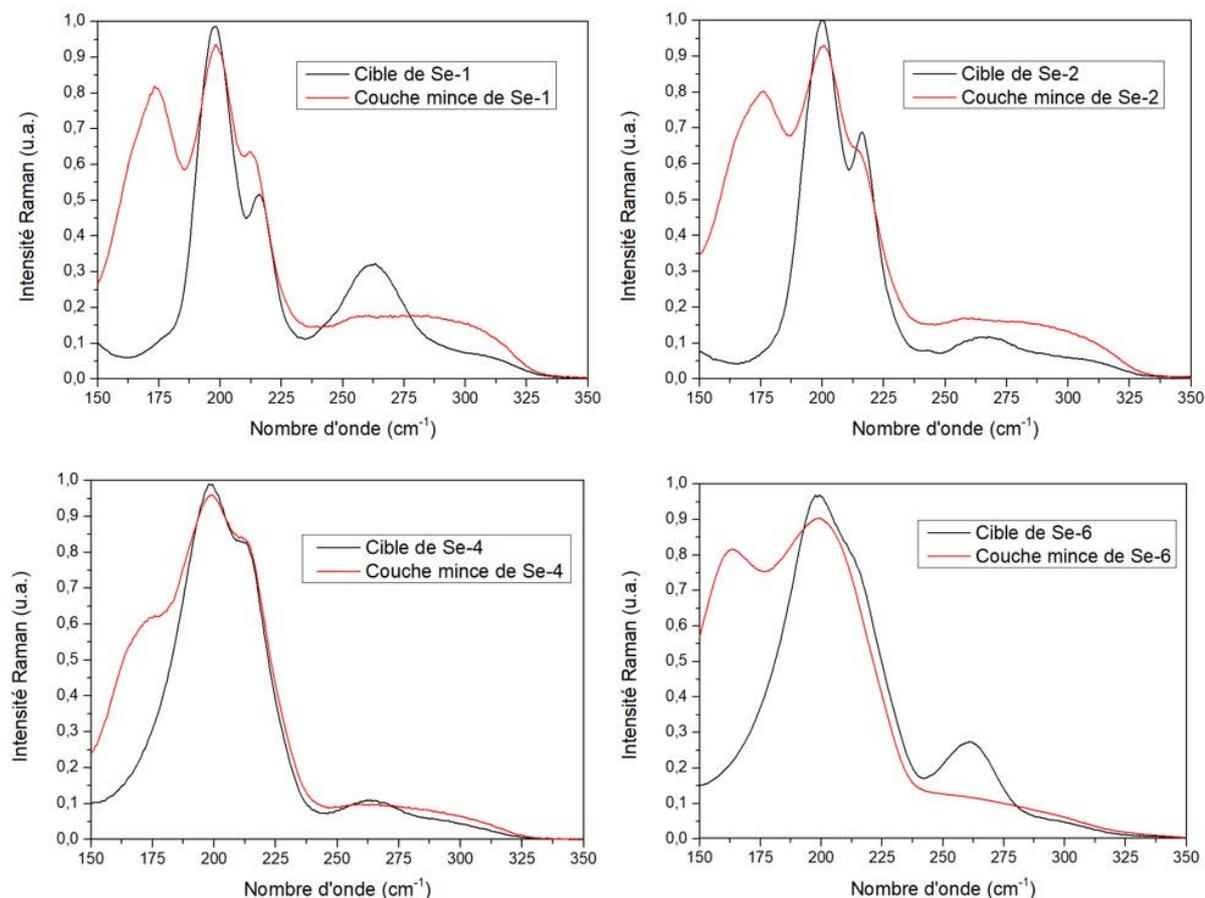


Figure 42 : Spectres de diffusion Raman d'une cible et d'une couche mince pour quatre compositions synthétisées

Sur chaque spectre Raman des couches minces, les signatures des différentes entités structurales sont présentes tout comme dans le cas des cibles massives. Les tétraèdres $[GeSe_{4/2}]$ liés par les sommets ou les arêtes forment une bande intense avec un épaulement caractéristique vers 215 cm^{-1} et un élargissement de la bande principale vers 190 cm^{-1} associé à la présence croissante de pyramides trigonales $[SbSe_{3/2}]$. Des différences sont cependant notables, le rapport des tétraèdres liés par les arêtes vis-à-vis de ceux liés par les sommets semble augmenter dans le cas des films minces. Par ailleurs, une apparition très marquante de la bande à environ 175 cm^{-1} associées aux modes de vibrations des liaisons homopolaires Ge-Ge est observée sur les spectres des couches minces comparativement aux cibles. Lorsque la composition contient de l'antimoine, une bande à 160 cm^{-1} vient contribuer aux modes de vibrations dans ce domaine spectral en créant un épaulement correspondant aux liaisons Sb-Sb voire Sb-Ge. Une diminution de la bande à environ 260 cm^{-1} pour les cibles relativement riche en sélénium est observée et correspond essentiellement aux modes de vibrations associées aux Se dans des chaînes de longueurs variables. Ainsi, les couches minces Se-1, Se-2, Se-4 et Se-6 ($P_{Ar} = 5.10^{-3}$ mbar) présentent un déficit en Se par rapport aux cibles associée à l'apparition de défauts de nature homopolaires Ge(Sb)-Ge(Sb) pour compenser ce déficit en accord avec les résultats précédemment obtenues sur les couches Se-2 et Se-6 [36].

De plus, les cibles ont été analysées à nouveau après pulvérisation ([Figure 43](#)). Les cibles ne sont alors plus homogènes comme elles l'étaient avant la pulvérisation ; la zone en bord correspond à la cible

sans pulvérisation et la zone au centre à la composition après pulvérisation. Une modification de la structure après pulvérisation est le signe d'une modification de la composition pour tendre vers une composition d'équilibre en surface tenant compte des différents rendements de pulvérisation des trois éléments chimiques constitutifs.

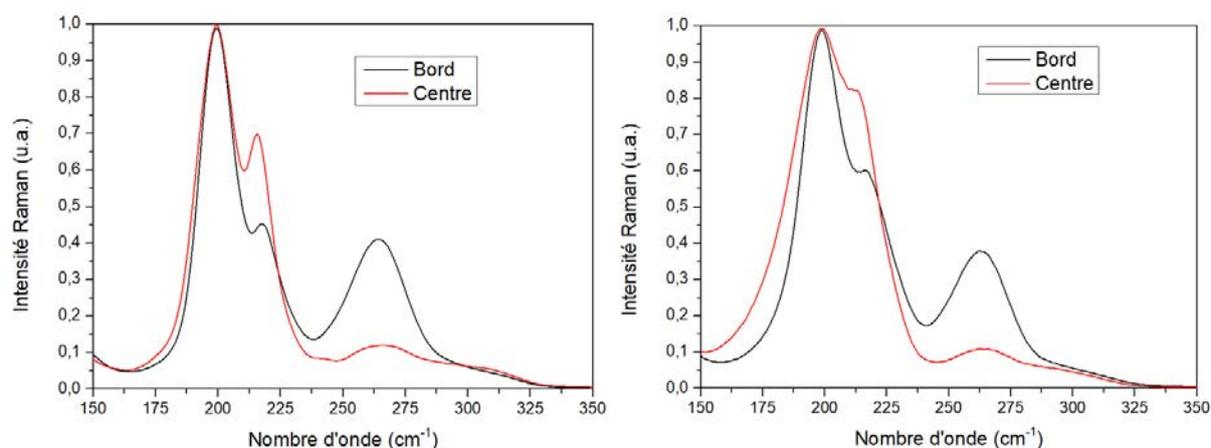


Figure 43 : Spectres de diffusion Raman des cibles Se-2 (à gauche) et Se-4 (à droite) après pulvérisation

Entre le bord des cibles pulvérisées et leur centre des différences apparaissent effectivement : une augmentation de l'intensité de la bande à environ 215 cm^{-1} pour la zone pulvérisée. A l'inverse, la bande à environ 260 cm^{-1} est moins intense. Ces modifications traduisent qu'il y a moins d'entités $[\text{GeSe}_{4/2}]$ liées par les sommets comparativement aux entités $[\text{GeSe}_{4/2}]$ liées par les arêtes et donc une diminution de la concentration en sélénium en surface de la cible. La composition et la structure de la cible sont donc toutes deux affectées par la pulvérisation avec des rendements de pulvérisation différents entre les éléments chimiques Ge, Sb et Se mais aussi impactées par la nature des liaisons entre tétraèdres. La surface de la cible à l'équilibre tend à s'enrichir en Ge et Sb et en entités tétraédriques liées par les sommets.

2.2.4 Caractérisations optiques

Le but de ces caractérisations optiques est de déterminer le plus précisément possible et avec des méthodes complémentaires les propriétés optiques et notamment, l'indice de réfraction, des couches minces déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron. Ainsi, les couches déposées ont été étudiées par spectrophotométrie UV-Vis, par ellipsométrie et par la méthode du couplage par prisme (métricon).

L'ensemble couche mince/substrat présente trois interfaces différentes. La première est l'interface entre l'air et la couche déposée, la deuxième est celle intervenant entre la couche mince et le substrat et la dernière est celle située entre le substrat et l'air. Ces trois milieux possèdent des indices de réfraction différents, ce qui donne lieu à des réflexions multiples aux interfaces. Les indices de réfraction n'étant pas les mêmes, les chemins optiques parcourus sont également différents. Ce qui induit un système d'interférences, dépendant de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche mince. Ainsi, le nombre d'oscillations observé sur un graphe obtenu avec un spectrophotomètre UV-Vis-NIR dépend de l'épaisseur de la couche. De même, la forme de ces sinusoïdales renseigne sur l'homogénéité de la

couche déposée (Figure 44). Cette analyse permet également d'estimer par le calcul l'épaisseur de la couche et nous a ainsi servi à déterminer les temps de dépôt à réaliser.

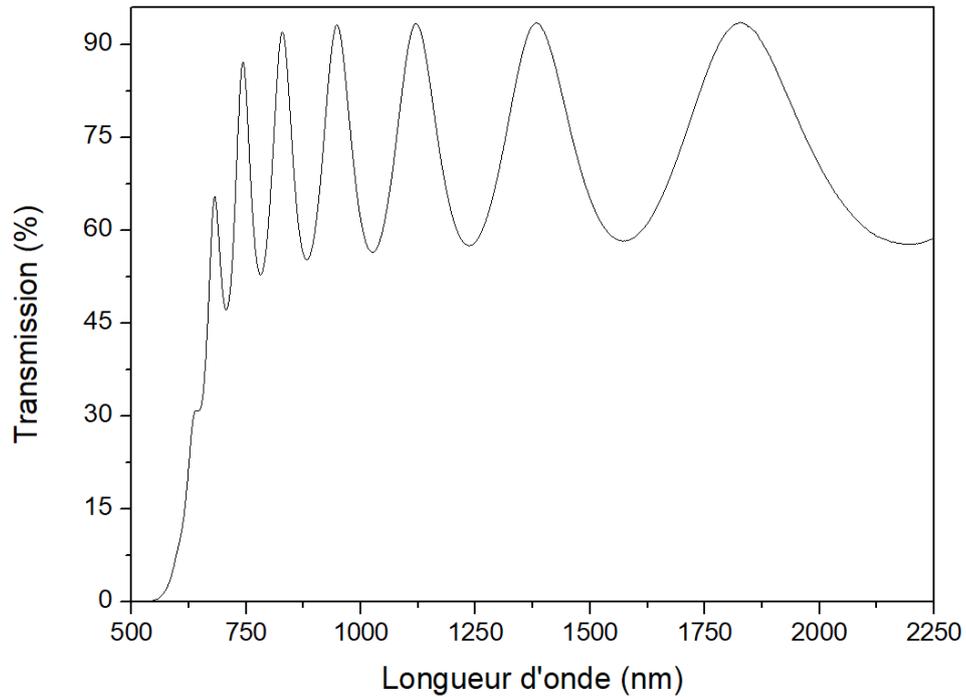


Figure 44 : Spectre de transmission UV-Vis d'une couche mince de chalcogénures

La Figure 45 montre les vitesses de dépôt calculées à partir des données spectroscopiques pour les cibles Se-0, Se-1, Se-2, Se-4 et Se-6. Ces vitesses augmentent quasi-linéairement avec l'augmentation de la puissance appliquée sur la cible et ce, aux deux pressions d'Ar utilisées (5.10^{-3} et 1.10^{-2} mbar). Globalement, les vitesses de dépôt sont légèrement supérieures à 5.10^{-3} mbar qu'à 1.10^{-2} mbar.

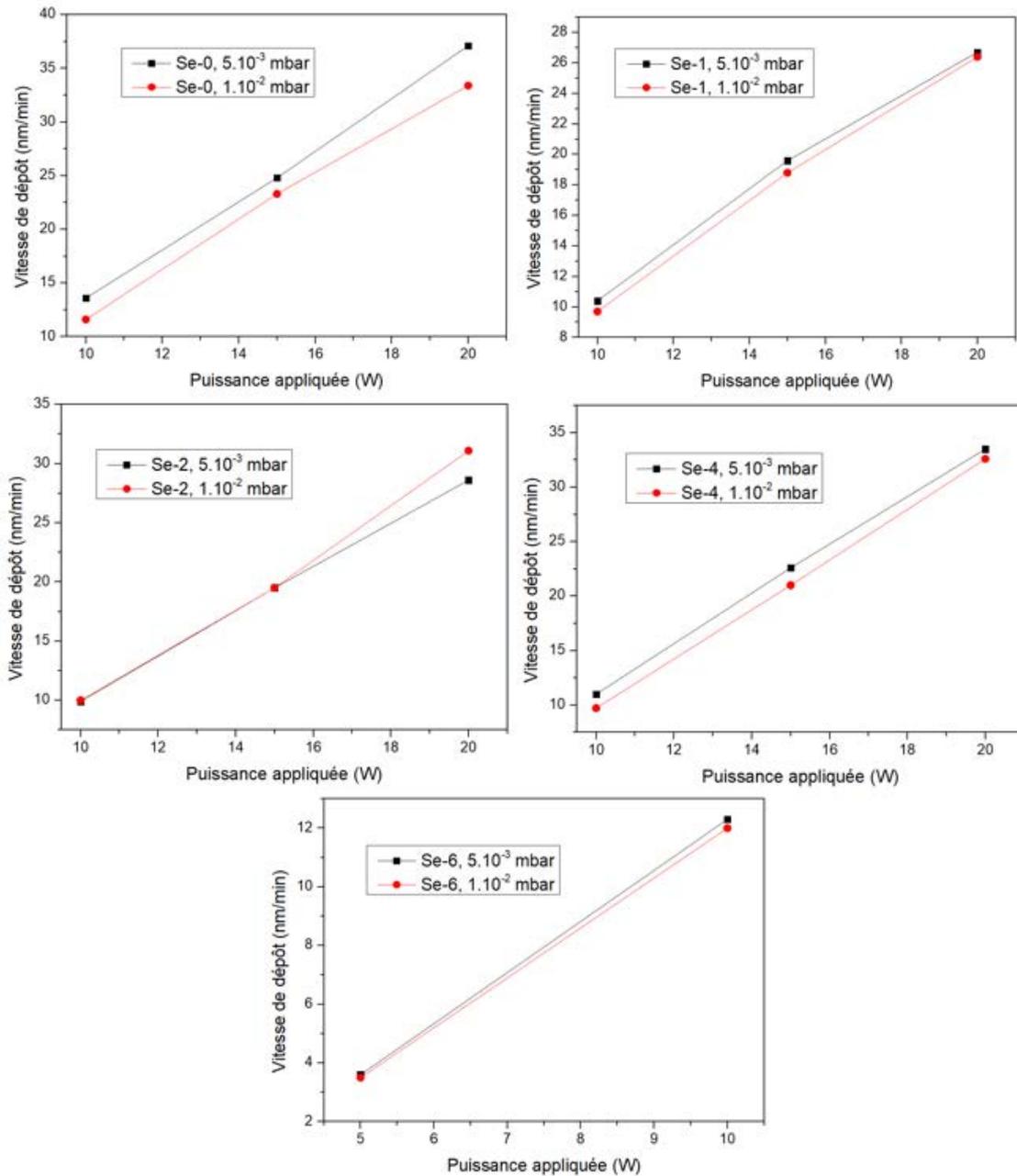


Figure 45 : Vitesses de dépôt en fonction de la puissance appliquée pour chaque cible synthétisée, avec une pression en Ar de 5.10^{-3} et 1.10^{-2} mbar

Les analyses ellipsométriques ont été réalisées à l'Université de Pardubice (UPCE) par Petr Němec et Emeline Baudet à l'aide de deux ellipsomètres à angle variable (Variable Angle Spectroscopy Ellipsometer, VASE) (J.A. Woolman CO., Inc., Lincoln, Ne, USA) [44]. L'un avec un analyseur rotationnel (RAE) fonctionnant dans le domaine UV-Vis-NIR, soit sur une gamme de longueur d'onde allant de 300 à 2300 nm. L'autre avec un compensateur rotationnel (RCE) fonctionnant à des longueurs d'onde comprises entre environ 1700 et 30 000 nm cette fois-ci. Les modèles de Cody-Lorentz et Cauchy ont été utilisé pour le traitement des données (Figure 46).

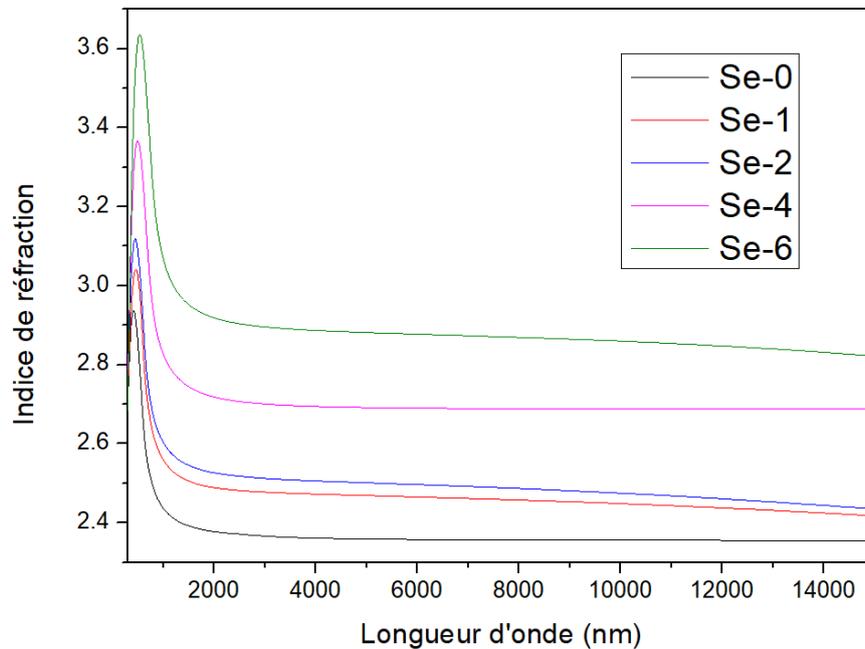


Figure 46 : Dispersion de l'indice de réfraction de couches minces obtenues à partir des verres massifs synthétisés en fonction de la longueur d'onde

Les résultats précédents ayant montré que la qualité morphologique des couches minces était meilleure à 5.10^{-3} mbar qu'à 1.10^{-2} mbar, cette pression est plus adaptée à la réalisation de structures planaires pour concevoir un guide d'onde performant, présentant peu de pertes optiques. Néanmoins, les analyses ont également montré que les dépôts effectués à cette pression possédaient des compositions plus éloignées de la stœchiométrie que ceux réalisés à 1.10^{-2} mbar. Ainsi, des couches minces ont été déposées sous une pression d'Ar de 5.10^{-3} mBar pour effectuer des mesures ellipsométriques de l'indice de réfraction et ainsi déterminer si cette pression était adéquate. La puissance appliquée sur chaque cible était de 15 W à l'exception de la cible Se-6 qui a été pulvérisée avec une puissance de 10 W. Les épaisseurs des couches sont d'environ 2 μ m. L'indice de réfraction de la cible Se-1 est plus élevé que ce à quoi l'on s'attendait. Néanmoins, les résultats confirment que l'ajout d'antimoine élève l'indice de réfraction du verre et sont en bon accord avec les mesures effectuées sur des verres massifs de mêmes compositions [45]. Ainsi, cette pression sera utilisée pour déposer les structures planaires.

2.3 Réalisation de structures planaires

2.3.1 Choix de la paire de compositions la plus adaptée

Un guide d'onde optique est constitué d'une superposition de couches minces sur un substrat de silicium le plus souvent. La couche inférieure permet le confinement tandis que la couche supérieure est guidante et c'est dans cette dernière que sera injectée la lumière. Pour que le confinement de la lumière dans la couche guidante soit efficace, il faut que le faisceau optique soit réfléchi totalement aux interfaces. Ainsi, les deux couches doivent posséder un fort contraste d'indices de réfraction. Pour choisir une paire de matériaux destinés à former une structure multicouche à bas et hauts indices alternés, il faut que les propriétés optiques des deux matériaux soient adéquates et que leurs compatibilités physique et chimique soient assurées. En effet, si leurs coefficients de dilatation thermique sont très différents, des contraintes en tension ou en compression peuvent être induites

dans les couches. Or, les structures optiques peuvent être amenées à être utilisées dans des environnements agressifs (humidité, salinité, chocs thermiques, solvants, etc) et se doivent donc de posséder de bonnes caractéristiques d'adhérence, de dureté et de contraintes internes par exemple.

Pour obtenir un contraste d'indice similaire à celui obtenu par la paire Se-2/Se-6 en utilisant une cible moins fragile que Se-6, il a d'abord été envisagé d'associer une cible de composition Se-0 (GeSe_2) à une cible Se-4. Cependant, l'analyse des couches minces obtenues avec une cible Se-0 démontre une qualité optique et morphologique moindre. De plus, la synthèse de ces cibles vitrocéramiques est plus délicate. Ainsi, cette composition a été écartée. La cible Se-1 est plus appropriée mais ne présente pas de réel avantage par rapport à la cible Se-2. En effet, ses propriétés optiques et notamment son indice de réfraction est proche de sa voisine sur le pseudo-binaire $\text{GeSe}_2\text{-Sb}_2\text{Se}_3$. La synthèse de la cible Se-2 étant bien maîtrisée, ses propriétés étant en adéquation avec les attentes et sa capacité à former des couches de confinement épaisses ayant été démontrée [23], il a été décidé de garder cette composition pour réaliser la première couche mince du guide d'onde. Pour la couche guidante, le choix s'est arrêté sur la composition Se-4. En effet, cette cible étant plus résistante que la cible Se-6 elle est beaucoup plus facile à synthétiser. Chaque synthèse de verre massif de composition Se-4 a donné lieu à une cible utilisable tandis que le ratio était inférieur à 0,5 pour la cible Se-6. Elle possède également les propriétés optiques requises. De plus, si l'écart entre les indices de réfraction est moins élevé, les simulations le prédisent suffisamment important pour permettre un bon confinement de la lumière. Ainsi, les guides d'ondes ont finalement été réalisés avec une couche de confinement de composition Se-2 et une couche guidante de composition Se-4.

2.3.2 Caractérisations des structures planaires

Une fois la paire de compositions sélectionnées, des structures planaires ont été déposées par pulvérisation cathodique RF magnétron avec les mêmes paramètres que pour les dépôts de monocouches. Ces structures planaires ont été caractérisées par ellipsométrie afin de vérifier que les épaisseurs et les indices de réfraction de chacune de ces deux couches correspondaient bien aux valeurs attendues. Les résultats obtenus pour les couches composant la structure ont ainsi été comparés à ceux obtenus avec des monocouches de même composition déposées dans les mêmes conditions (pression d'Ar, puissance appliquée sur les cibles). Les résultats de cette comparaison sont présentés par la [Figure 47](#). Le [Tableau 11](#) quant à lui, regroupe les valeurs des épaisseurs et indices de réfraction par ellipsométrie obtenus pour des monocouches de Se-2 et Se-4 ainsi que pour les couches de mêmes compositions constituant une structure.

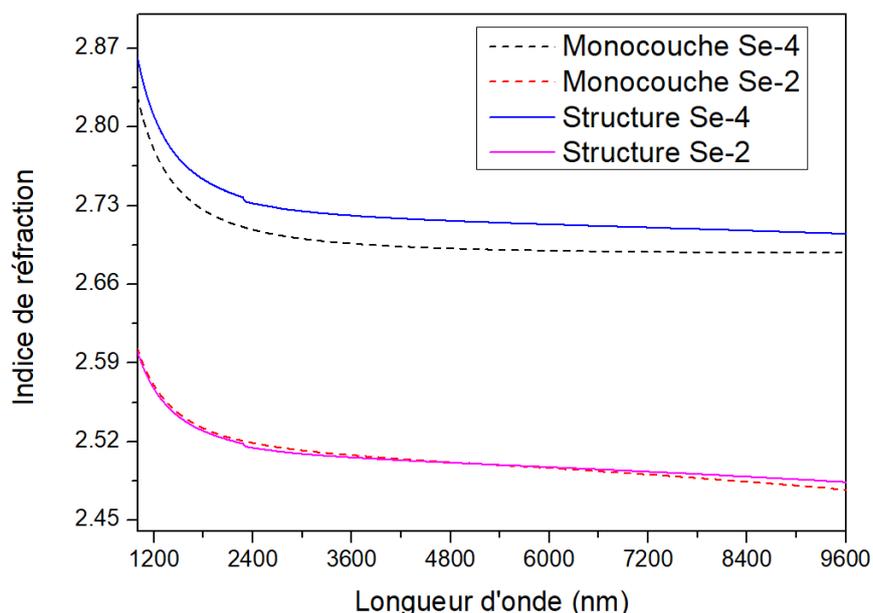


Figure 47 : Courbes ellipsométriques obtenus avec deux couches d'une structure planaire Se-2/Se-4 et deux couches simples de mêmes compositions

Tableau 11 : Epaisseur et indice de réfraction mesurés par ellipsométrie pour deux couches d'une structure planaire Se-2/Se-4 et deux couches simples de mêmes compositions

Couche analysée	Epaisseur mesurée (nm, ± 1 nm)	Indice de réfraction à 7,7 μm ($\pm 0,01$)
Monocouche Se-2	5086	2,49
Couche Se-2 en structure	5148	2,49
Monocouche Se-4	2253	2,69
Couche Se-4 en structure	2346	2,71

La Figure 47 et le Tableau 11 montrent que les résultats obtenus pour les couches constituant une structure sont cohérents par rapport à ceux obtenus pour des couches simples. Le tableau nous montre également que les épaisseurs mesurées sont en relativement bon accord avec les épaisseurs attendues qui étaient d'environ 5,0 et 2,5 μm pour la couche Se-2 et la couche Se-4 respectivement. L'épaisseur de la couche Se-2 est légèrement supérieure et celle de la couche Se-4 légèrement inférieure. Etant donné que ce sont respectivement la couche de confinement et la couche guidante, ce n'est pas dommageable à la bonne propagation de la lumière, cela limite d'autant plus les fuites de propagation dans le substrat de silicium. La diminution de 10% de la couche Se-4 est à surveiller par un contrôle rigoureux de la vitesse de dépôt mais la structure guidante restera bien monomode.

De plus, les indices de réfraction de monocouches de mêmes épaisseurs que celles utilisées pour la réalisation des structures planaires (5 μm pour la couche Se-2 et 2,5 μm pour la Se-4) ont été mesurés par ellipsométrie et couplage par prisme.

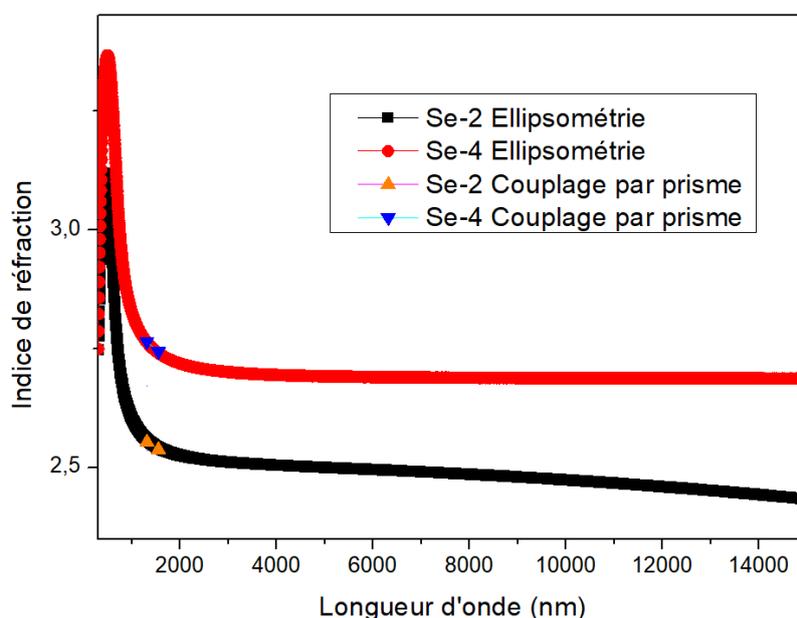


Figure 48 : Courbes ellipsométriques obtenus avec une couche mince de Se-2 ($5\ \mu\text{m}$) et une couche mince de Se-4 ($2,5\ \mu\text{m}$) et valeurs obtenues pour ces deux couches à 1311 et 1551 cm^{-1} par couplage par prisme

Ainsi, la Figure 48 montre la bonne adéquation entre les valeurs d'indice obtenus par ces deux méthodes ce qui augmente la fiabilité des valeurs annoncées pour les structures planaires.

La surface des structures planaire a également été analysée au microscope optique avec un grossissement de 2,5. La Figure 49 représente un échantillonnage des images obtenues en observant différents endroit d'une même structure.

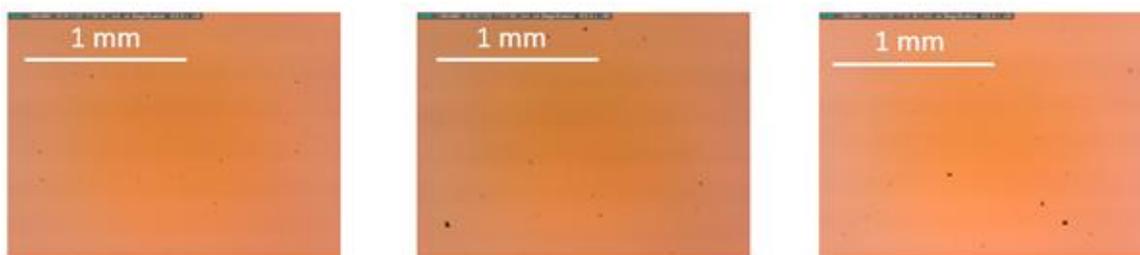


Figure 49 : Images de la surface d'une structure planaire Se-2/Se-4 obtenues au microscope optique

On peut remarquer quelques particules sur la surface qu'il sera nécessaire de diminuer dans la mesure du possible, idéalement la distance entre le substrat et la cible devrait être modifiée afin de limiter ces particules de se déposer sur la couche mince cependant cette augmentation de distance va induire une diminution de la vitesse de dépôt.

2.4 Gravure des structures planaires

Puisque la qualité des structures est satisfaisante, l'étape de micro-structuration des guides peut être abordée. Pour transformer les structures planaires obtenues en déposant deux couches minces de chalcogénures superposées en guide d'onde permettant une propagation monomodale, des étapes sont nécessaires. En effet, dans les structures planaires, la lumière est confinée à une dimension. Or, pour obtenir un meilleur confinement de la lumière et une propagation monomodale, il faut réaliser des guides confinés à deux dimensions. Nous avons vu dans le premier chapitre que les guides d'ondes pouvaient se présenter sous différentes géométries. Dans le cadre de notre étude, la

géométrie *ridge*, ou ruban, a été sélectionnée en première approche pour former la plateforme optique du capteur intégré bien que des formes plus élaborées telles des spirales, des anneaux ou des coupleurs ont pu être réalisés. Des simulations numériques ont permis d'optimiser sa géométrie. L'élaboration de ces guides a été réalisée au laboratoire Foton (CNRS UMR 6082), plus précisément au sein de la plateforme CCLO (Centre Commun Lannionais d'Optique) par Loïc Bodiou, Joël Charrier et Aldo Gutiérrez Arroyo. Les structures planaires Se-2/Se-4 y ont subi une photolithographie suivie d'une gravure physique pour former le guide d'onde ruban.

2.4.1 Détermination du design du guide

Pour que la propagation de la lumière dans le guide d'onde soit meilleure possible, ses paramètres géométriques doivent être optimisés. Autrement dit, le rapport entre sa largeur et sa hauteur doit être optimal. C'est ce dernier qui permettra l'obtention d'une propagation monomodale et d'un fort recouvrement de l'onde évanescente dans le milieu à analyser et donc une meilleure sensibilité du capteur final. Ces guides d'onde étant destinés à des applications dans le moyen-infrarouge, les simulations ont été réalisées à 7,7 μm . Ces simulations ont elles aussi été réalisées au laboratoire Foton à Lannion. Ces simulations sont basées sur la méthode de l'indice effectif et sur la loi de Beer-Lambert.

Dans le cadre de cette étude, la propagation monomodale a été choisie car elle présente plusieurs avantages par rapport à la propagation multimodale. Premièrement, le mode fondamental est celui qui porte le plus d'énergie. De plus, les pertes de propagation que l'on cherche à minimiser augmentent avec les modes d'ordre supérieur [46]. Ainsi, la propagation monomodale est la plus appropriée pour permettre un bon confinement de la lumière dans les guides d'ondes.

Pour modéliser la distribution des champs électromagnétiques se propageant dans le guide et définir un ensemble de modes de propagation, il est nécessaire de recourir à la théorie électromagnétique basée sur la résolution des équations de Maxwell [47, 48]. Dans le cas d'un matériau diélectrique isotrope homogène, ces équations peuvent s'écrire comme suit :

$$\text{rot } \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad \text{Equation 5}$$

$$\text{div } \vec{E} = 0 \quad \text{Equation 6}$$

$$\text{rot } \vec{H} = -\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad \text{Equation 7}$$

$$\text{div } \vec{H} = 0 \quad \text{Equation 8}$$

Avec μ_0 la perméabilité du vide et $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ permittivité du milieu considéré, \vec{E} le vecteur du champ électrique et \vec{H} celui du champ magnétique. Le lien avec les indices de réfraction apparaît dans l'expression de la constante diélectrique relative ε_r , en effet $n = \sqrt{\varepsilon_r}$. Ainsi, dans le cas d'une structure invariable par translation (suivant l'axe y ici), les solutions de ces équations représentent les modes guidés de propagation. Le nombre de ces modes va dépendre à la fois des dimensions du guide (largeur et hauteur de la couche guidante) ainsi que des indices de réfraction de la structure. Dans les guides plans, les vecteurs du champ électrique \vec{E} et du champ magnétique \vec{H} sont orthogonaux. Les modes guides peuvent se regrouper en deux catégories :

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

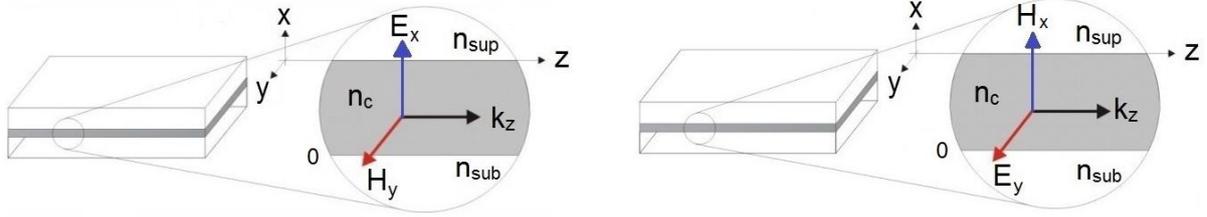


Figure 50 : Schéma représentant la polarisation TM (à gauche) et TE (à droite) dans un guide d'onde planaire [49]

Ainsi, les deux seules polarisations possibles pour un mode guidé dans le guide sont la polarisation TM et la polarisation TE. En considérant que z est l'axe de propagation, qu'il y a invariance dans la direction y , que la lumière se propage dans les conditions de réflexion totale interne dans la couche guidante et en tenant compte des déphasages dus à cette réflexion totale aux interfaces couche guidante/couche de confinement et couche guidante/superstrat, on peut exprimer l'ordre du mode guidé (m) par les équations de dispersion suivantes :

- Dans le cas de la polarisation TM :

$$m = \frac{2h}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{n_c^2}{n_{sub}^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}}\right) - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\frac{n_c^2}{n_{sup}^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}}\right)$$

Equation 9

- Dans le cas de la polarisation TE :

$$m = \frac{2h}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}}\right) - \frac{1}{\pi} \arctan\left(\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}}\right)$$

Equation 10

Avec h l'épaisseur de la couche guidante, n_c son indice de réfraction, n_{sub} celui du substrat, n_{sup} celui du superstrat et n_{eff} l'indice effectif du mode guidé. Ce dernier dépend de la constante de propagation β du mode ainsi que du vecteur d'onde dans le vide k_0 selon la relation suivante :

$$\beta = k_0 n_{eff}$$

Equation 11

La résolution des équations de Maxwell étant délicate, des méthodes numériques sont utilisées. La méthode choisie dans cette étude est celle de l'indice effectif. C'est une méthode de séparation des variables qui consiste à considérer le guide d'onde comme étant divisé en deux guides planaires suivant les directions x et y . Ainsi, les équations vont être résolues en considérant la partie du guide gravé avec la couche guidante comme un guide planaire et les parties sans couche guidante comme un autre. Les régions considérées pour le calcul sont représentées sur la [Figure 51](#).

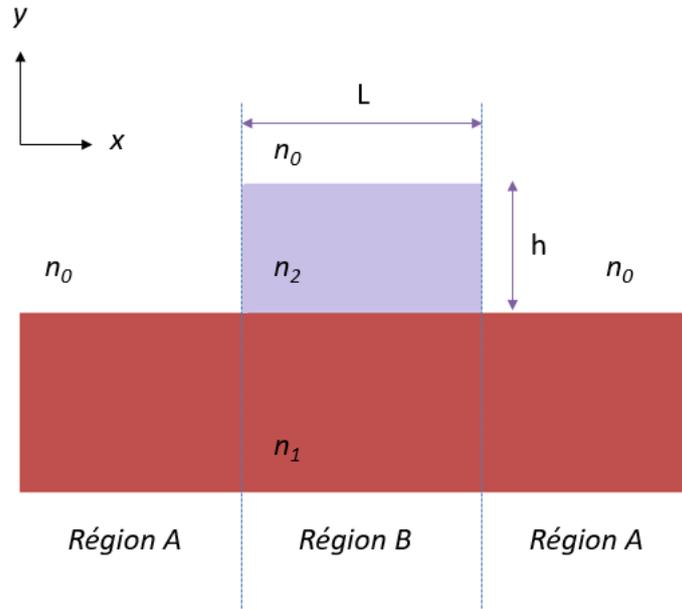


Figure 51 : Schéma représentant la division d'un guide ruban pour le calcul par la méthode de l'indice effectif

Ainsi, la résolution des équations 5 et 6 va nous permettre d'obtenir les indices effectifs des modes pour chaque région. On calcule premièrement l'indice effectif de la région B, n_{effB} , en polarisation TM en tenant compte de la couche de confinement Se-2, de la couche guidante Se-4 et du superstrat. Puis, on détermine n_{effA} en polarisation TE grâce à n_{effB} (Figure 52).

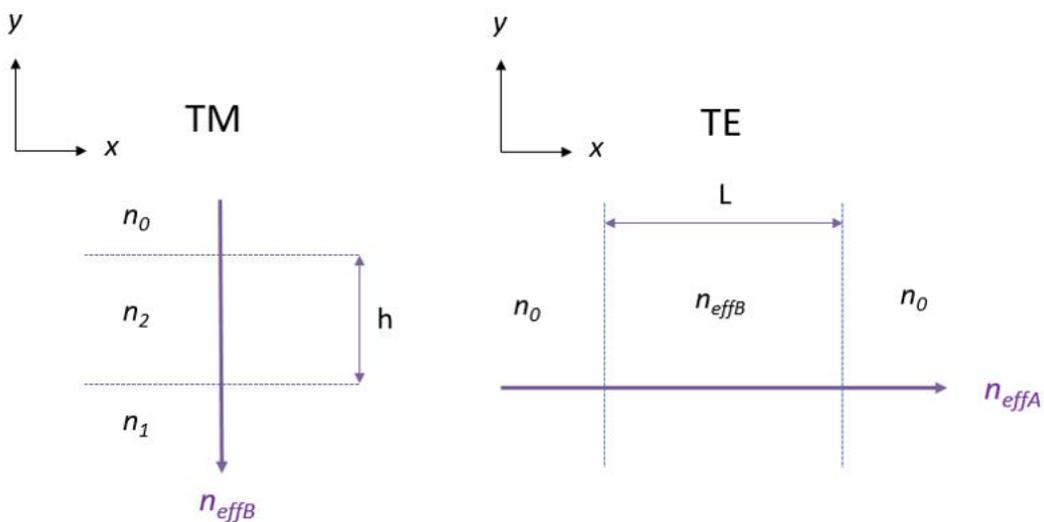


Figure 52 : Schéma représentant les deux guides planaires utilisés pour déterminer l'indice effectif N_{eff} du guide ruban

Les indices effectifs n_{effA} et n_{effB} ainsi obtenus permettent de déterminer la valeur de l'indice effectif global N_{eff} du guide en résolvant l'équation suivante :

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{(n_{effB}^2 - N_{eff}^2)} - 2 \arctan \left(\frac{n_{effB}^2}{n_{effA}^2} \sqrt{\frac{N_{eff}^2 - n_{effA}^2}{n_{effB}^2 - N_{eff}^2}} \right) \text{ Equation 12}$$

m est un entier positif ou nul, l'ordre 0 correspondant au mode fondamental. Lorsque m est pair, les modes possèdent une symétrie axiale tandis que quand il est impair, les modes possèdent une symétrie centrale. Le mode fondamental est le mode recherché pour la propagation de la lumière dans les guides d'onde de chalcogénures. Ainsi, nous devons nous placer dans les conditions menant à une unique solution des équations de dispersion pour $m = 0$. Or, comme nous l'avons vu précédemment, le nombre de modes guidés dépend des dimensions et des indices de réfraction de la structure. Ainsi, en connaissant les indices de réfraction des couches et les valeurs d'indice effectif N_{eff} et à des outils de simulations, il est possible d'estimer les valeurs de largeur et de hauteur optimales pour une propagation monomodale. Il est possible également de déterminer les limites de la propagation monomodale (Figure 53).

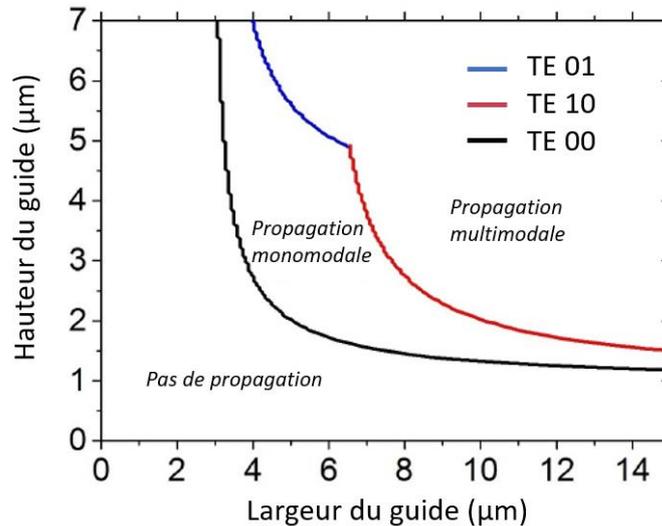


Figure 53 : Schéma de la zone de propagation monomodale en fonction des dimensions du guide ruban pour la polarisation TE

Le rapport entre l'intensité lumineuse se propageant dans le superstrat et l'intensité lumineuse totale est représenté par le facteur de puissance, ou facteur de champ évanescent, η exprimé en % et défini par l'équation suivante.

$$\eta = \frac{I_{superstrat}}{I_{totale}} \quad \text{Equation 13}$$

En d'autres termes, ce facteur exprime le pourcentage de l'intensité lumineuse qui va être en contact avec le milieu à analyser. Il quantifie le rapport d'interaction entre le superstrat et le mode propagé dans le guide d'onde. Ainsi, la sensibilité S du futur capteur dépend du facteur de puissance. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$S = \frac{dI}{dC} = (-\eta \varepsilon l I_0) e^{(-\eta \varepsilon C l - \alpha_0 l)} \quad \text{Equation 14}$$

$$I(C) = I_0 e^{(-\eta \varepsilon C l - \alpha_0 l)} \quad \text{Equation 15}$$

Où I est la puissance propagée, C la concentration molaire de l'espèce chimique à détecter, η le facteur de puissance, ε le coefficient d'absorption molaire de l'espèce, l la longueur du guide donc la longueur d'interaction, I_0 sa puissance d'entrée et enfin α_0 les pertes de propagation intrinsèques. Ainsi, pour optimiser la sensibilité du futur capteur, il faut maximiser la valeur de η . La distribution de l'intensité d'un mode de propagation dépend de la polarisation. De ce fait, après avoir déterminé les limites de propagation monomode, des simulations ont été réalisées à 7,7 μm afin de déterminer la

polarisation qui permet d'obtenir le facteur η le plus élevé en fonction de la largeur et de la hauteur du guide d'onde (Figure 54).

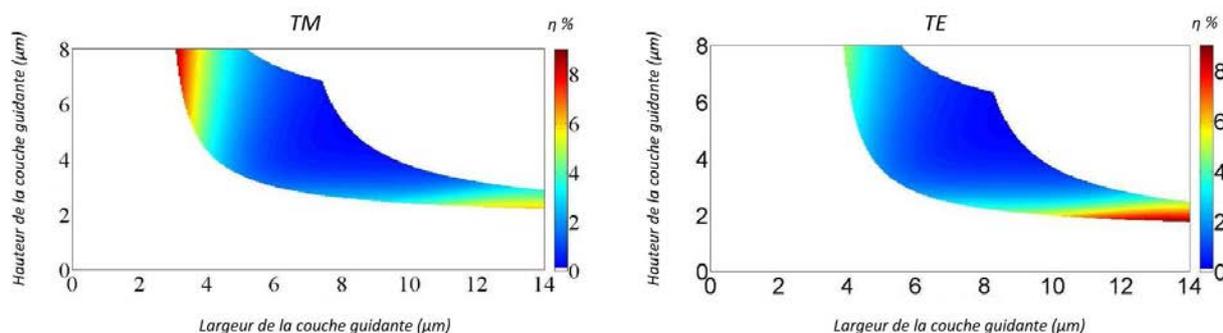


Figure 54 : Evolution de η en fonction des dimensions de la couche guidante pour la propagation monomodale à 7,7 μm pour les polarisations TM (à gauche) et TE (à droite)

Les simulations ont été obtenues en prenant l'air comme superstrat avec un indice de réfraction de 1,0002. La valeur maximale de η est de 6,9 % et elle est obtenue pour une largeur de guide de 14 μm et une hauteur de 2,5 μm . Les simulations ayant montré qu'une partie du mode fondamental ce propage dans la couche de confinement Se-2, un calcul a été effectué pour connaître l'épaisseur nécessaire pour éviter les fuites radiatives vers le substrat de silicium. Cette épaisseur a ainsi été fixée à 5 μm .

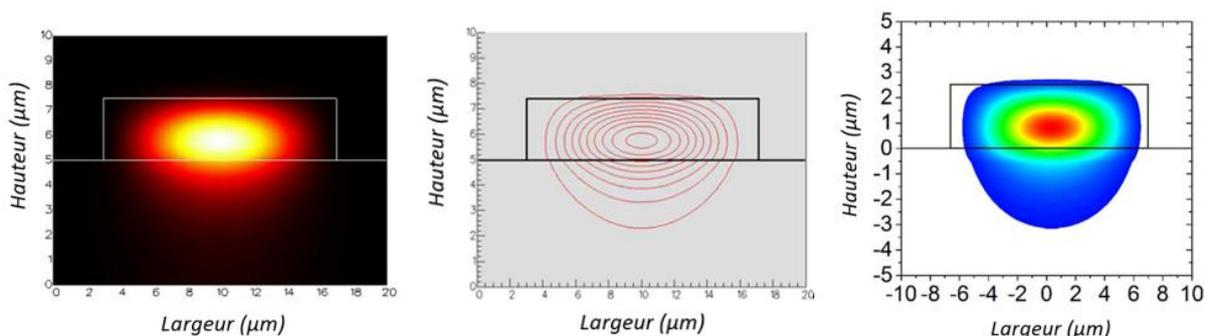


Figure 55 : Profil d'intensité du mode fondamental propagé calculé à l'aide des logiciels Fimmwave (à gauche et au centre) et Matlab (à droite)

2.4.2 Photolithographie

Très utilisée dans l'industrie des semi-conducteurs, la photolithographie consiste en une succession d'étapes permettant le transfert d'un patron sur un substrat. La première étape est le dépôt sur le substrat, ici la structure plane, d'une résine photosensible en film mince. Ce film doit être uniforme, fortement adhérent sur la couche supérieure et peu rugueux. Les résines utilisées pour la photolithographie sont des composés organiques absorbant dans l'UV. Deux types de résines existent :

- Les résines négatives dont les parties exposées au rayonnement UV polymérisent, les rendant insoluble au révélateur (solvant)
- Les résines positives où le rayonnement UV induit une rupture des macromolécules rendant ainsi les zones exposées solubles au révélateur.

Dans le cadre de ces travaux, la résine utilisée est positive (Microposit S1805). Le dépôt de la résine, également appelé laquage, s'effectue par spin-coating, autrement dit par centrifugation à grande vitesse.

L'insolation à un rayonnement UV constitue la seconde étape. Elle s'effectue à travers un masque pour délimiter les parties exposées qui posséderont des propriétés différentes des parties non exposées. La résine utilisée au cours de ces travaux étant positive, les zones exposées seront les zones à graver. La longueur d'onde du rayonnement utilisé est de 375 nm (i-line). Cette étape requiert l'alignement des motifs du masque sur la structure, l'aligneur utilisé est un MJB4 de Suss Microtech.

Vient ensuite l'étape de développement de la résine. Pour effectuer le transfert des motifs du masque sur l'échantillon, la résine est mise en contact avec le révélateur, ici le solvant MIF319 Microposit. Reste alors à procéder à la gravure des zones non protégées (Figure 56).

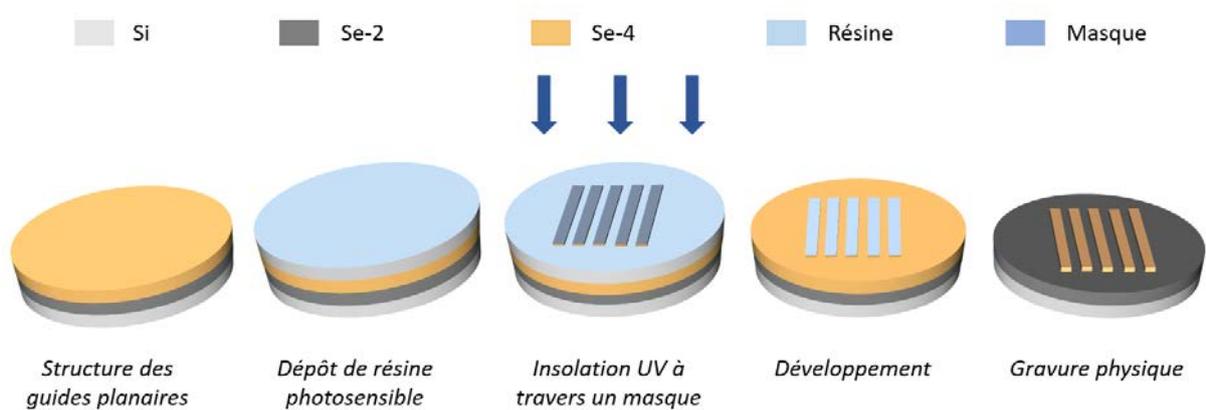


Figure 56 : Schéma de principe de la photolithographie et de la gravure physique (ICP-RIE)

2.4.3 Gravure physique de la couche guidante

Pour la réalisation de guides d'onde en optique intégrée, la gravure est un procédé couramment utilisé qui consiste à retirer une ou plusieurs couches de matériaux de la surface d'un substrat. La gravure peut s'effectuer par voie sèche, gravure physique, ou par voie humide, gravure chimique. Les techniques d'ablation laser sont elles aussi souvent utilisées.

La gravure par voie humide se réalise par attaque chimique à l'aide de solutions aqueuses acides ou basiques. Ces solutions sont choisies pour ne réagir qu'avec le matériau à éliminer. Ce type de gravure est fréquemment utilisé car il est le plus simple à mettre en œuvre. En effet, il suffit de placer l'échantillon à graver dans la solution correspondante pendant un certain temps suivant la profondeur de gravure désirée. Ainsi, il est possible et aisé de graver de nombreux échantillons en même temps. Cependant, des étapes de rinçage et de séchage sont nécessaires après la gravure chimique. Mais le plus gros inconvénient de cette technique est l'isotropie. En effet, la vitesse de gravure n'est pas identique dans toutes les directions de l'espace. Cette isotropie provoque des attaques latérales notamment dans les zones qui ne sont pas à graver. Ainsi, pour graver des motifs de petites dimensions avec une bonne précision, les méthodes de gravure anisotropes sont préférées. Les parties à graver étant de même nature que les parties à conserver et les verres de chalcogénures étant sensibles à l'action des acides et des bases [50], cette technique n'est pas appropriée pour la réalisation des guides d'ondes.

Les gravures par voie sèche sont des techniques anisotropes qui se réalisent généralement grâce à un plasma ionique énergétique dans une chambre sous vide. Le plasma est créé par une décharge radiofréquence (RF) entre une anode et une cathode. Comme lors de la pulvérisation cathodique, les ions viennent bombarder l'échantillon situé dans l'enceinte sur la cathode et lui ôtent des atomes. On peut classer ces techniques en trois catégories, la gravure par attaque chimique gazeuse, la gravure ionique (Ion Beam Etching, IBE) et la gravure ionique réactive (Reactive Ion Etching, RIE) qui joint le bombardement ionique à l'attaque chimique. Ainsi, dans ce dernier cas, le plasma est réactif et les ions ne réagissent qu'avec le matériau à graver. Généralement, les gaz employés sont des gaz réactifs à base de fluor et de chlore mélangés à des gaz tels que l'oxygène et l'argon. Afin d'augmenter les vitesses de gravure, l'utilisation d'un réacteur ICP (Inductively Coupled Plasma) est souvent associé à la gravure RIE. En effet, l'utilisation d'un plasma à couplage inductif permet d'augmenter la densité ionique grâce à une antenne polarisée RF situé autour de la source. Autrement dit, la source est alimentée par des courants électriques produits par induction électromagnétiques [51]. C'est la technique de gravure ICP-RIE qui a été utilisée pour la gravure des couches minces de verres de chalcogénures lors de cette étude. Le gaz utilisé est le trifluorométhane (CHF_3). Les paramètres expérimentaux ont été préalablement ajustés pour obtenir des guides d'onde rubans présentant une faible rugosité et des flancs verticaux tout en conservant une vitesse de gravure suffisante de $380 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Il a ainsi été démontré que la rugosité et la verticalité des flancs étaient directement impactées par la puissance RIE appliquée tandis que la puissance ICP avait quant à elle une influence sur la vitesse de gravure [49]. Les paramètres expérimentaux choisis sont résumés dans le [Tableau 12](#).

Tableau 12 : Valeurs fixées pour les puissances RIE et ICP appliquées, le débit de CHF_3 et la pression dans l'enceinte

Puissance RIE (W)	Puissance ICP (W)	Débit CHF_3 (sccm)	Pression (mTorr)
25	75	5	5

La sélectivité de la gravure (vitesse de gravure des chalcogénures par rapport à la vitesse de gravure de la résine) a également été étudiée. Il a ainsi été trouvé que l'épaisseur de la résine devait correspondre à un dixième de l'épaisseur de la couche de chalcogénures à graver, autrement dit la couche de résine doit être dix fois plus fine que la couche guidante.

3. Caractérisation du guide d'onde

Une fois la gravure effectuée il est nécessaire d'en vérifier la qualité. En effet, de cette dernière dépendra la bonne propagation de la lumière au sein du guide d'onde et donc la valeur des pertes optiques [52].

3.1 Caractérisations MEB et AFM

La qualité de la gravure a été vérifiée par microscopie électronique à balayage (MEB).

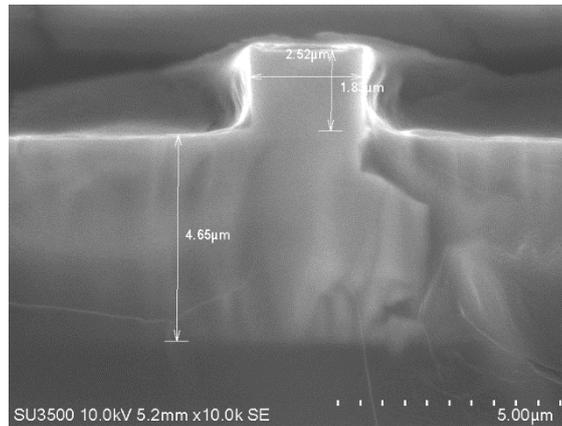


Figure 57 : Image de la section d'un guide d'onde Se-2/Se-4 gravé obtenue par MEB affectée par les effets de charge d'une structure isolante non métallisée

La Figure 57 nous montre que l'optimisation des paramètres de la gravure RIE-ICP a permis d'obtenir des guides rubans de dimensions souhaitées présentant une faible rugosité et des bords verticaux. Ainsi, des tests d'injection optiques pour vérifier la bonne propagation de la lumière dans les guides d'onde rubans de chalcogénures ont pu être réalisés.

3.2 Injection dans le MIR et mesure des pertes optiques

Pour réaliser des tests d'injection dans le moyen-infrarouge, un banc de caractérisation de couplage opérant dans ce domaine spectral a été réalisé au sein du laboratoire Foton également. Ce banc est constitué de nombreux éléments (Figure 58).

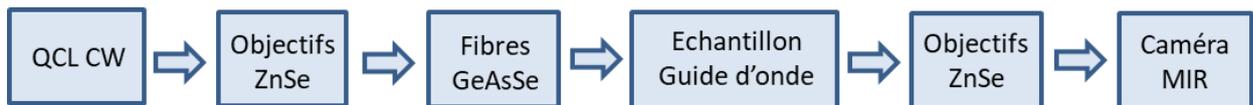


Figure 58 : Représentation schématique des différents éléments composant le banc d'injection optique MIR

3.2.1 Les éléments du banc optique MIR

La source lumineuse utilisée pour ce banc est un laser à cascade quantique (QCL) d'Alpes laser émettant à 7,7 μm (Figure 59). Pour éviter un échauffement de la puce, le QCL doit être refroidi et cette tâche incombe à un élément Peltier intégré dans un équipement de production d'eau froide en circuit fermé. Ainsi, le refroidissement et le contrôle de la température de l'eau sont possibles. La température de l'eau peut être réglée sur une gamme allant de - 30 °C à 20 °C. La caractérisation du QCL permet de déterminer quelle température de travail est la plus adéquate.

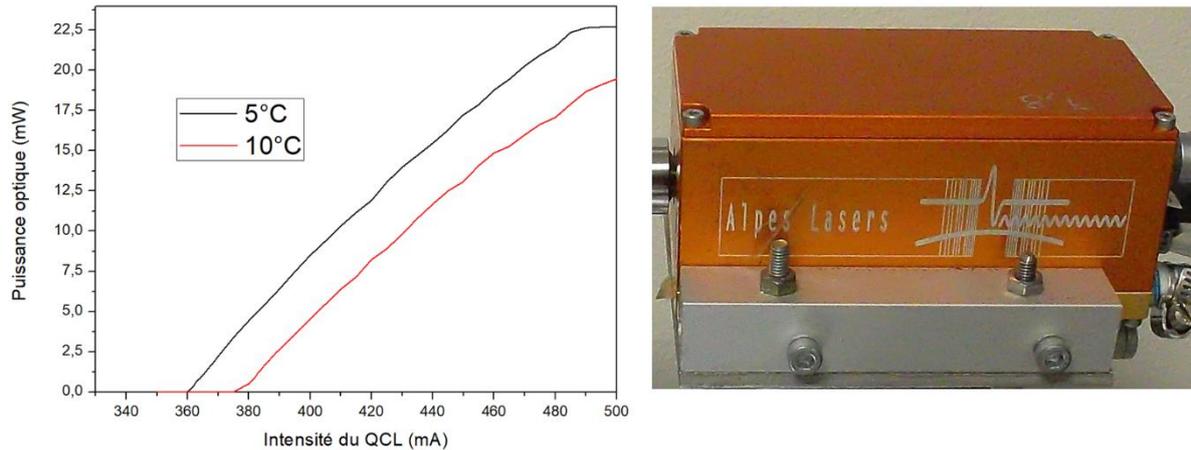


Figure 59 : Caractérisation du QCL utilisé à 5 et 10 °C et photo dudit QCL

Lorsqu'il est émis par le QCL, le faisceau est fortement divergeant, il est donc nécessaire de le collimater et / ou de le faire converger. Pour ce faire, deux objectifs en séléniures de zinc (ZnSe) de marque Innovation Photonics sont utilisés. Ainsi, le couplage du faisceau en sortie de QCL avec une fibre de verre de chalcogénures est réalisé. Cette fibre permet d'amener et de coupler la lumière dans le guide d'onde et de la récupérer en sortie. La fibre utilisée est de composition GeAsSe, c'est une fibre monomode et sa fenêtre de transmission s'étend de 1,5 à 10 μm . De plus, elle présente une atténuation inférieure à 1 dB/m à 7,7 μm .

Le faisceau recueilli en sortie de guide est ensuite dirigé sur une caméra thermographique Optris PI400 dont la gamme de travail est comprise entre 7,5 et 13 μm . Cette dernière permet d'acquérir des images infrarouges, autrement dit de traduire par un contraste de couleurs, un contraste de températures rendant ainsi visible un élément infrarouge. Cette technique permet également d'obtenir les variations de températures en temps réel. Grâce à cette caméra les faisceaux propagés à la sortie des guides d'onde ont pu être imagés.

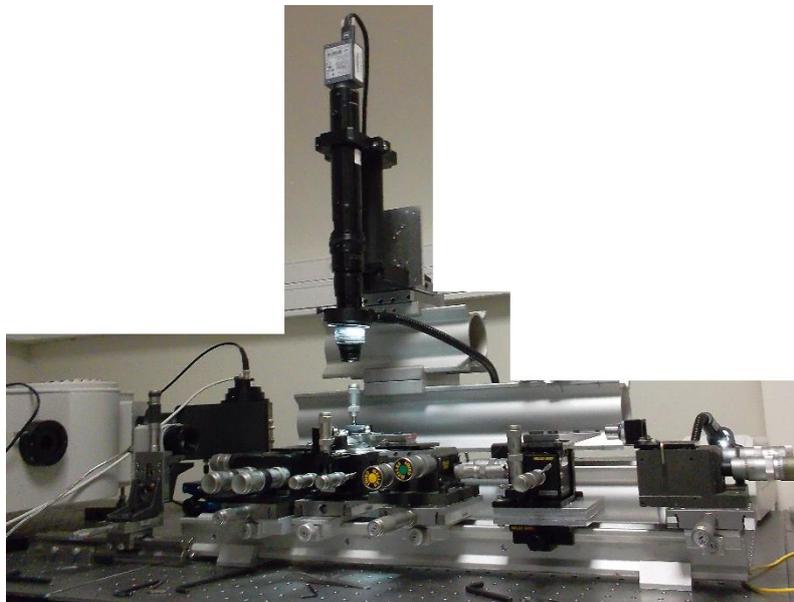


Figure 60 : Photographie du banc d'injection optique monté au laboratoire Foton

3.2.2 Les tests d'injections dans les guides d'ondes rubans

Nous avons détaillé la fabrication et l'optimisation des dimensions des guides d'onde rubans Se-2/Se-4 pour la réalisation d'un capteur optique. Reste désormais à vérifier que l'injection et la propagation de la lumière s'effectuent comme prévue dans ces guides gravés.

Le couplage de la lumière dans le guide d'onde dans le moyen-infrarouge se fait grâce à une fibre de chalcogénures. Le faisceau lumineux est ainsi amené en entrée de guide puis le signal en sortie de guide est dirigé sur une caméra thermique permettant sa visualisation. Le positionnement de la fibre se doit d'être très précis pour que le couplage soit de bonne qualité. La précision est micrométrique dans les trois dimensions de l'espace. De la même façon, un objectif est nécessaire pour focaliser le signal sur la caméra thermique et ainsi obtenir une image en champ proche de bonne qualité. Ces images permettent l'observation du confinement de la lumière moyen-infrarouge (Figure 61).

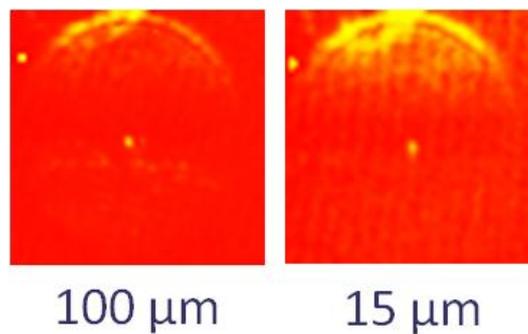


Figure 61 : Résultats de l'injection de lumière à 7,7 μm dans des guides d'onde rubans de chalcogénures de 100 et 15 μm de largeur

Les pertes optiques de propagation mesurées à 7,7 μm dans les guides d'onde optiques Se-2/Se-4 sont de 2,2 dB/cm à plus ou moins 0,2 dB/cm. Ces valeurs sont semblables aux pertes mesurées avec les guides Se-2/Se-6 réalisés précédemment (2,5). Il est ainsi confirmé que le contraste d'indice Δn entre la couche Se-2 et la couche Se-4 est suffisamment important. Cependant, ces pertes sont plus importantes que les valeurs attendues. Il est suspecté qu'un film de fluoropolymère se dépose lors de la gravure des guides et soit responsable d'une partie de ces pertes optiques. Ainsi, des tests vont être menés pour confirmer ou infirmer la présence de ce film. En parallèle, des échantillons ont été envoyés à L'IMN à Nantes pour réaliser une étude des processus physiques de la gravure en voie réactive par spectroscopie de photoélectrons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) *in situ*. Cette technique d'analyse de surface non destructrice consiste à soumettre le matériau à une radiation électromagnétique X. Le matériau va alors émettre des photoélectrons et l'analyse du spectre en énergie de ces derniers fournit des informations sur la surface du matériau. On peut ainsi connaître la nature des atomes et des liaisons chimiques présents. De cette façon, nous acquerrons une meilleure compréhension des mécanismes de gravure des couches séléniures.

Conclusion

Le choix du matériau et des compositions pour réaliser un guide d'onde ruban, nécessaire à l'élaboration du futur capteur, a été expliqué dans ce chapitre. Les guides d'onde fabriqués sont constitués d'une alternance de deux couches, une couche de confinement ($\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$) et une couche guidante ($\text{Ge}_{19,4}\text{Sb}_{16,7}\text{Se}_{63,9}$) déposée sur un substrat de silicium, permettant une propagation efficace de la lumière dans les guides. Les différentes étapes nécessaires à la conception du guide

d'onde ruban ont été décrites. La première étape étant la synthèse de verres massifs. Une nouvelle composition choisie pour la couche guidante par rapport à une précédente étude a permis de doubler le rendement de la synthèse, chaque verre massif synthétisé conduisant à au moins une cible utilisable pour la pulvérisation cathodique RF magnétron. En effet, la deuxième étape consiste à pulvériser les verres massifs afin d'obtenir les couches minces constituant le guide d'onde.

La géométrie du guide d'onde ruban (sa largeur et sa hauteur) ayant été préalablement optimisée par simulation afin de connaître les épaisseurs à déposer. Le guide planaire synthétisé a ensuite été gravé selon ces paramètres géométriques. La première étape consiste à photolithographier le guide pour définir le motif. Le guide a ensuite été obtenu par gravure RIE-ICP (sous CHF₃) afin d'obtenir un guide ruban. L'obtention d'une faible rugosité des flancs et une bonne verticalité de ces derniers ont permis d'obtenir des pertes optiques satisfaisantes de 2,4 dB/cm à 7,7 μm.

Il reste maintenant à rendre ce transducteur opérationnel pour la détection de molécules polluantes présentes en milieu aqueux. En effet, une étape de fonctionnalisation par un matériau hydrophobe est nécessaire pour atténuer le signal de l'eau et ainsi permettre la détection de molécules ayant des signaux d'absorption moins intenses. Nous allons procéder à cette étape dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. Richardt, A. and A.-M. Durand, *La pratique du vide et des dépôt de couches minces*. 1995.
2. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. 1982.
3. Guillemet, J.B.C., *Le verre, science et technologie*. 2005.
4. Smektala, F., et al., *Infrared waveguides for applications in telecommunications, chemical sensors and biochemical sensors*. Journal De Physique Iv, 2002. **12**(PR5): p. 41-51.
5. Lucas, J.e.a., *Glasses to see beyond visible*. 2018. p. 1-7.
6. Olivier, M., et al., *Structure, nonlinear properties, and photosensitivity of (GeSe₂)(100-x)(Sb₂Se₃)(x) glasses*. Optical Materials Express, 2014. **4**(3): p. 525-540.
7. Paivasaari, K., V.K. Tikhomirov, and J. Turunen, *High refractive index chalcogenide glass for photonic crystal applications*. Optics Express, 2007. **15**(5): p. 2336-2340.
8. Tasseva, J., V. Lozanova, and R. Todorov, *Linear and non-linear optical properties of GeS₂ doped with the elements from III and V group of the periodic table*. Bulgarian Chemical Communications, 2013. **45**: p. 33-37.
9. Liu, Q.M., et al., *Second-harmonic generation in Ge-As-S glasses by electron beam irradiation and analysis of the poling mechanism*. Optics Communications, 2001. **198**(1-3): p. 187-192.
10. Sanghera, J.S., et al., *Non-linear properties of chalcogenide glasses and fibers*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2-9): p. 462-467.
11. Lin, C.G., C. Russel, and S.X. Dai, *Chalcogenide glass-ceramics: Functional design and crystallization mechanism*. Progress in Materials Science, 2018. **93**: p. 1-44.
12. Romanova, E.A., et al., *Multimode Chalcogenide Fibers for Evanescent Wave Sensing in the Mid-IR*. Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2017. **23**(2): p. 7.
13. Lee, J.H., et al., *Broken chemical order in Ge-Sb-Se glasses for use as infrared-transmitting lenses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017. **456**: p. 27-32.
14. Gutierrez-Arroyo, A., et al., *Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the Mid-Infrared*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017. **242**: p. 842-848.
15. Han, Z., et al., *On-chip chalcogenide glass waveguide-integrated mid-infrared PbTe detectors*. Applied Physics Letters, 2016. **109**(7): p. 3.
16. Zanutto, E.D., *A bright future for glass-ceramics*. American Ceramic Society Bulletin, 2010. **89**(8): p. 19-27.
17. Sharda, S., et al., *Finger prints of chemical bonds in Sb-Se-Ge and Sb-Se-Ge-In glasses: A Far-IR study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **362**: p. 136-139.
18. Chen, Y., et al., *Optical and structural properties of Ge-Sb-Se thin films fabricated by sputtering and thermal evaporation*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **548**: p. 155-160.
19. Abdel-Wahab, F., et al., *Effect of Sb on the optical properties of the Ge-Se chalcogenide thin films*. Physica B-Condensed Matter, 2013. **422**: p. 40-46.
20. Sharma, N., et al., *Far-infrared investigation of ternary Ge-Se-Sb and quaternary Ge-Se-Sb-Te chalcogenide glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2013. **375**: p. 114-118.
21. Anupama, V. and S. Thomas, *Correlation between Physical, Thermal and Optical properties of Ge-Se-Sb Chalcogenide Glasses*, in *Let There Be Light: Reflections of a Congress on Light*, P. Predeep and A. Sujith, Editors. 2017, Amer Inst Physics: Melville.
22. Halenkovic, T., et al., *Co-sputtered amorphous Ge-Sb-Se thin films: Optical properties and structure*, in *Nonlinear Optics and Applications X*, M. Bertolotti, J.W. Haus, and A.M. Zheltikov, Editors. 2017, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.
23. Baudet, E., *Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines*. 2015.
24. Giridhar, A., P.S.L. Narasimham, and S. Mahadevan, *DENSITY AND MICROHARDNESS OF GE-SB-SE GLASSES*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **43**(1): p. 29-35.

25. Phillips, J.C., *TOPOLOGY OF COVALENT NON-CRYSTALLINE SOLIDS .3. KINETIC-MODEL OF THE GLASS-TRANSITION*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1981. **44**(1): p. 17-30.
26. Tanaka, K., *STRUCTURAL PHASE-TRANSITIONS IN CHALCOGENIDE GLASSES*. Physical Review B, 1989. **39**(2): p. 1270-1279.
27. Thorpe, M.F., *CONTINUOUS DEFORMATIONS IN RANDOM NETWORKS*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1983. **57**(3): p. 355-370.
28. Sati, D.C., et al., *Structure of $Sb_xGe_{40-x}Se_{60}$ glasses around 2.67 average coordination number*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2012. **358**(2): p. 163-167.
29. Phillips, J.C. and M.F. Thorpe, *CONSTRAINT THEORY, VECTOR PERCOLATION AND GLASS-FORMATION*. Solid State Communications, 1985. **53**(8): p. 699-702.
30. Farid, A.M., S.S. Fouad, and A.H. Ammar, *The structural properties of $GexSb_{40-x}Se_{60}$ system*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2005. **16**(2): p. 97-101.
31. Nazabal, V., et al., *Sputtering and Pulsed Laser Deposition for Near- and Mid-Infrared Applications: A Comparative Study of $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$ and $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$ Amorphous Thin Films*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2011. **8**(5): p. 990-1000.
32. Petit, L., et al., *Effect of the substitution of S for Se on the structure of the glasses in the system $Ge_{0.23}Sb_{0.07}Se_{0.70-x}$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(10): p. 1788-1794.
33. Nemeč, P., B. Frumarová, and M. Frumar, *Structure and properties of the pure and Pr^{3+} -doped $Ge_{25}Ga_5Se_{70}$ and $Ge_{30}Ga_5Se_{65}$ glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **270**(1-3): p. 137-146.
34. Holubová, J., Z. Cernosek, and E. Cernosková, *Sb_xSe_{100-x} system ($0 \leq x \leq 8$) studied by DSC and Raman spectroscopy*. Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2007. **1**(12): p. 663-666.
35. Wei, W.H., et al., *Correlation between Structural and Physical Properties in Ge-Sb-Se Glasses*. Journal of Physical Chemistry C, 2013. **117**(32): p. 16571-16576.
36. Baudet, E., et al., *Structural analysis of RF sputtered Ge-Sb-Se thin films by Raman and X-ray photoelectron spectroscopies*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016. **444**: p. 64-72.
37. Jackson, K., et al., *Raman-active modes of α - $GeSe_2$ and α - GeS_2 : A first-principles study*. Physical Review B, 1999. **60**(22): p. R14985-R14989.
38. Sugai, S., *STOCHASTIC RANDOM NETWORK MODEL IN GE AND SI CHALCOGENIDE GLASSES*. Physical Review B, 1987. **35**(3): p. 1345-1361.
39. Anne, M.-L., *Guides d'onde en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques*. 2007.
40. Ramachandran, S. and S.G. Bishop, *Excitation of Er^{3+} emission by host glass absorption in sputtered films of Er-doped $Ge_{10}As_{40}Se_{25}S_{25}$ glass*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(22): p. 3196-3198.
41. Frantz, J.A., et al., *Waveguide amplifiers in sputtered films of Er^{3+} -doped gallium lanthanum sulfide glass*. Optics Express, 2006. **14**(5): p. 1797-1803.
42. Seah, M.P., *An accurate semi-empirical equation for sputtering yields, II: for neon, argon and xenon ions (vol 239, pg 286, 2005)*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms, 2005. **239**(3): p. 286-287.
43. Frumar, M., et al., *Thin chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition - new amorphous materials applicable in optoelectronics and chemical sensors*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006. **352**(6-7): p. 544-561.
44. Woollam, J.A., et al., *Spectroscopic ellipsometry from the vacuum ultraviolet to the far infrared*, in *Characterization and Metrology for Ulsi Technology 2000, International Conference*, D.G. Sella, et al., Editors. 2001, Amer Inst Physics: Melville. p. 511-518.
45. Nemeč, P., et al., *Optical properties of $(GeSe_2)_{(100-x)}(Sb_2Se_3)_x$ glasses in near- and middle-infrared spectral regions*. Materials Research Bulletin, 2014. **51**: p. 176-179.
46. Tamir, T., *Integrated optics*, in *Electronics and Photonics*, Springer, Editor. 1988.
47. Lee, D.L., *Electromagnetic principles of integrated optics*. 1986.

48. Love, A.W.S.J.D., *Optical waveguide theory*. 2007.
49. Arroyo, A.J.G., *Développement d'une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure pour des applications capteur dans le moyen-infrarouge*. 2017.
50. Hubert, M., et al., *Nanoporous surface of infrared transparent chalcogenide glass-ceramics by chemical etching*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(12): p. 4076-4081.
51. Choi, D.Y., et al., *Plasma etching of AS(2)S(3) films for optical waveguides*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(27): p. 3179-3183.
52. Gutierrez-Arroyo, A., et al., *Optical characterization at 7.7 μ m of an integrated platform based on chalcogenide waveguides for sensing applications in the mid-infrared*. Optics Express, 2016. **24**(20): p. 23109-23117.

Chapitre 3

Fonctionnalisation par un polymère

Chapitre 3 Fonctionnalisation par un polymère

Introduction	90
1. Intérêt d'un polymère	90
1.1 Problématique de détection IR en milieu aqueux	90
1.2 Choix des polymères.....	91
1.2.1 Critères de sélection	91
1.2.2 Polyisobutylène	95
1.2.3 Copolymère d'éthylène/propylène.....	96
1.3 Dépôt des polymères.....	97
2. Mesures IR en présence de polymère	101
2.1 Utilisation de prismes ZnSe	102
2.2 Optimisation de l'épaisseur des polymères.....	103
2.3 Application aux guides d'ondes	105
3. Comportement des polymères.....	106
3.1 Atténuation du signal de l'eau.....	106
3.2 Vieillessement en milieux aqueux	108
3.3 Affinité des polymères avec les BTX	112
3.3.1 Extraction par sorption dans l'espace de tête (méthode dite Head-Space).....	112
3.3.2 Mesures.....	113
3.3.3 Résultats	114
Conclusion.....	114
Références bibliographiques	116

Introduction

L'étape de fonctionnalisation de la surface du transducteur optique par un polymère est une étape indispensable dans le cas de cette étude. En effet, si le dispositif de détection est directement immergé dans l'eau, la détection est très fortement perturbée par la forte absorbance de l'eau. Le signal des analytes se trouve masqué par celui de l'eau à cause des différences de concentrations et de coefficients d'absorption très en faveur de l'eau. Ainsi, l'ajout d'un matériau hydrophobe sur la surface du transducteur permet l'atténuation du signal de l'eau. Nous verrons dans ce quels matériaux ont été utilisés pour la fonctionnalisation de la surface comment ils ont été déposés sur cette dernière. Pour valider leur utilisation au sein du futur capteur, leur comportement en environnement aqueux à court et moyen terme a été étudié.

1. Intérêt d'un polymère

L'intérêt de recouvrir la surface d'un film de polymère est double. Premièrement, l'objectif est de s'affranchir du signal d'absorption de l'eau. Dans un second temps, le polymère pourrait avoir un effet pré-concentrateur des molécules polluantes ; ces dernières étant hydrophobes, leur affinité pour le polymère peut-être supérieure à celle pour l'eau. La *Figure 62* représente le rôle du polymère au sein de la fonctionnalisation de surface.

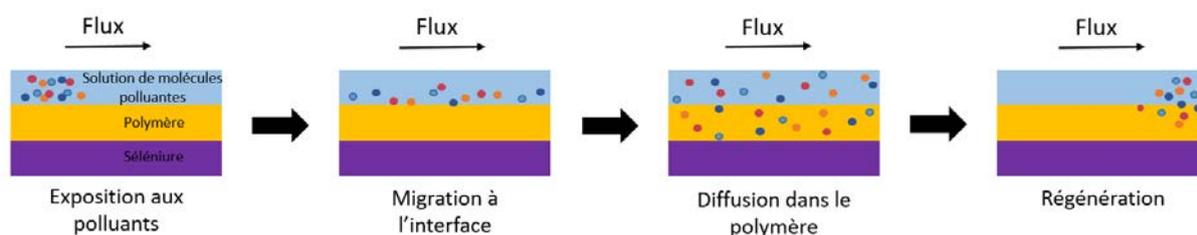


Figure 62 : Schéma de principe du rôle du polymère lors de la fonctionnalisation de surface

Ainsi, la sensibilité et le temps de réponse du capteur vont fortement dépendre de la nature du polymère utilisé pour la fonctionnalisation de la surface de détection.

1.1 Problématique de détection IR en milieu aqueux

Les guides d'onde en verres de chalcogénures synthétisés sont destinés à faire partie intégrante de capteurs optiques pour la détection de molécules polluantes dans les eaux. Ainsi, les capteurs doivent être performants en milieu aqueux et dans le domaine de vibration spectrale des molécules. Dans cette étude, les molécules à détecter sont les BTX et nous nous intéressons aux pics présents dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 11,8 et 15,4 μm (soit environ 650-850 cm^{-1}). Or, l'eau possède un pic d'absorption très intense centré à 1600 cm^{-1} (déformation angulaire H-O-H). Le pied de bande vient dominer le signal mesuré par le détecteur infrarouge utilisé dans cette gamme 650-850 cm^{-1} . Il est alors impossible d'obtenir un spectre d'absorption de nos molécules. En effet, une étude a prouvé que les spectres infrarouges d'un prisme de ZnSe exposé à une solution aqueuse contenant 300 ppm de toluène et ceux obtenus avec une solution aqueuse sans toluène étaient identiques. Ainsi le toluène n'est pas détectable à de telles concentrations sur un prisme nu, directement immergé dans une solution aqueuse [1]. Or, pour le suivi environnemental de la plupart des hydrocarbures présents dans les eaux naturelles, il est nécessaire de mesurer des concentrations de l'ordre de quelques ppb à quelques ppm. C'est la raison pour laquelle, une membrane

hydrophobe est généralement déposée sur l'élément de détection. Cette dernière permet ainsi de fortement diminuer le signal d'absorption de l'eau et éventuellement de pré-concentrer les molécules polluantes à la surface du capteur afin de permettre leur détection à de faibles concentrations.

1.2 Choix des polymères

1.2.1 Critères de sélection

Si différents matériaux peuvent être utilisés pour fonctionnaliser une surface comme les zéolites par exemple, il a été démontré que pour la détection des hydrocarbures, les matériaux les plus adaptés seraient des polymères [2]. En effet, ces matériaux permettent d'obtenir une bonne sensibilité, ainsi qu'une bonne reproductibilité. Une étude bibliographique a ainsi été menée pour déterminer quels étaient les polymères les plus adaptés pour la fonctionnalisation de surface de nos capteurs. Le polymère choisi pour constituer la membrane doit remplir certaines conditions. En effet, il ne doit pas présenter de bandes d'absorption IR dans les régions caractéristiques des molécules à analyser, il doit être robuste mécaniquement et être insoluble dans un environnement aqueux et résistant aux composés organiques par exemple. Il est nécessaire également que la constante de temps du processus d'enrichissement ne dépasse une certaine limite pour obtenir des temps de réponse courts. Le polymère doit, de plus, être facile à préparer et ne doit pas réagir avec les composants analysés. Enfin, il doit bien adhérer à la surface de l'élément de réflexion interne utilisé. Il a été montré que les polymères possédant une faible densité, une température de transition vitreuse basse et une structure amorphe apparaissent comme les plus efficaces pour l'extraction des hydrocarbures [3, 4]. De ce point de vue également, les polymères les plus adaptés sont ceux qui possèdent un coefficient de partage élevé [5]. Noté généralement K ou P , ce dernier correspond au rapport des concentrations d'un composé dans un mélange de deux phases immiscibles à l'équilibre. Il est donné par l'équation suivante :

$$K = \frac{c_B}{c_A} \quad \text{Equation 1}$$

Où c_A et c_B sont les concentrations respectives du composé dans les phases A et B dans lesquelles il est en équilibre. Ce ratio est donc un indicateur de la différence de solubilité du composé dans ces deux phases. Ainsi, le coefficient de partage d'un analyte est un bon indicateur pour la sélection d'un polymère mais il n'est pas définitif. En effet, il indique uniquement à quel point le polymère peut pré-concentrer les molécules d'un point de vue thermodynamique mais ne révèle pas la cinétique de pré-concentration [6] qui est une caractéristique importante pour un capteur *in situ*, étant donné qu'elle influencera le temps de réponse de ce dernier.

Le coefficient de diffusion des hydrocarbures dans le polymère est un autre paramètre d'importance. Ce coefficient, lié au phénomène de la diffusion de la matière, correspond à un composé dans un milieu donné et est exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La diffusion est la migration d'un composé sous l'effet de l'agitation thermique et désigne la tendance naturelle d'un matériau à rendre homogènes les concentrations des espèces chimiques en son sein.

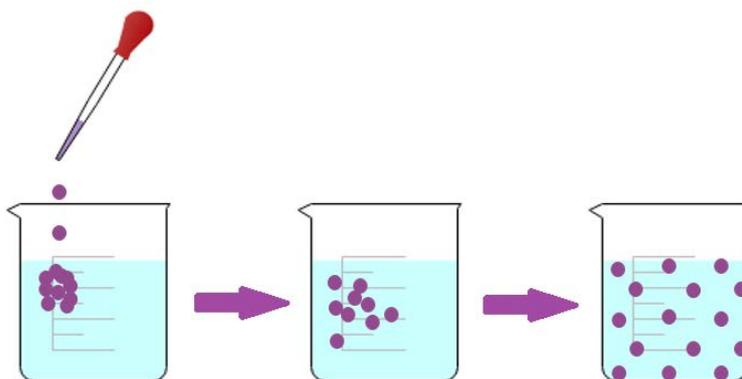


Figure 63 : Schéma de principe de la diffusion

Le coefficient de diffusion correspond ainsi au rapport entre le flux molaire dû à cette diffusion et le gradient de concentration dans le matériau de l'espèce chimique considérée. Le coefficient de diffusion intervient dans la loi de Fick qui régit le phénomène de diffusion. Soit A une espèce chimique présente dans un milieu B et C_A la concentration la concentration de cette espèce en un point donné, alors la loi de Fick s'exprime comme suit :

$$\vec{J}_A = -D_{AB} \cdot \vec{\nabla} C_A \quad \text{Equation 2}$$

Avec \vec{J}_A le vecteur densité de courant de particules de A et D_{AB} le coefficient de diffusion de l'espèce A dans le milieu B . Généralement, il évolue de manière contraire à la taille des molécules de l'espèce chimique considérée. Un volume libre important au sein du polymère induira un temps de diffusion élevé. La taille et la distribution du volume libre dépendent de nombreux facteurs : le poids moléculaire du polymère, la structure et le type d'atomes, la cristallinité, le solvant utilisé, etc... De plus, il a été montré que l'introduction d'un plastifiant peut créer du volume libre au sein de la structure du polymère, diminuer sa température de transition vitreuse et ainsi améliorer la vitesse de diffusion [1, 7]. Le coefficient de diffusion D varie linéairement avec l'épaisseur du polymère et inversement avec la taille du solvant. La cristallinité et la température de transition vitreuse ont un effet prononcé sur la vitesse du processus de diffusion, tandis que le coefficient de partage influence la quantité d'hydrocarbures diffusant dans la membrane de polymère. Ce dernier varie en fonction de l'épaisseur du film déposé [8]. La constante de temps de la diffusion quant à elle sera affectée par la taille et la forme des molécules pénétrantes. Les polymères possédant une grande polarité sont à éviter étant donné que cette propriété induit une grande absorption de l'eau et donc de fortes interférences avec la mesure par absorption infrarouge.

Des études comparatives ont été menées sur différents polymères. Les polymères choisis au départ le sont pour leur coefficient de partage élevé. En effet, comme évoqué ci-dessus, une haute valeur de ce dernier signifie que l'analyte sera fortement enrichi au sein du polymère [6, 9]. Ainsi, le polyacrylonitrile-co-butadiène (PAB) montre un temps de réponse court et une grande sensibilité. Néanmoins, il n'atténue pas suffisamment le signal d'absorption de l'eau pour permettre une bonne sensibilité en milieu aqueux [6, 10]. Le téflon AF2400 possède une basse absorption de l'eau, un bas degré de plasticité et une excellente résistance chimique au long-terme ainsi qu'une grande stabilité à la température comparé au polyisobutylène (PIB), au polyéthylène basse densité (Low Density Polyethylene, LDPE) et au copolymère d'éthylène/propylène (Ethylene/Propylene copolymer, E/Pco) par exemple [6]. Il possède également une large transmission optique sur des longueurs d'onde allant du proche infrarouge à l'ultraviolet [11]. Cependant, ce sont le PIB, qui possède des bandes

peu intenses dans la gamme de longueurs d'onde allant de 900 à 650 cm^{-1} , et l'E/Pco qui se démarquent des autres polymères pour la détection des BTEX et également pour celles d'autres hydrocarbures comme les hydrocarbures chlorés par exemple [12]. Bien que des études aient montré que l'E/Pco pourrait être plus sensible que le PIB, il pourrait également être plus sujet à la délamination que ce dernier. Pour ces deux polymères, l'équilibre est atteint plus lentement à haute concentration d'analytes. Ceci est potentiellement dû à un gonflement du polymère qui augmente le volume libre au sein du polymère [13]. Sur la *Figure 64*, des bandes d'absorption négatives (par rapport à la référence) sont observées lors d'une mesure avec l'E/Pco, ce qui vient corroborer cette hypothèse [14]. En effet, les spectres enregistrés après quelques minutes d'exposition à des solutions aqueuses montrent des bandes négatives vers 2918 , 2848 , 1464 , 1375 et 717 cm^{-1} , bandes caractéristiques de l'E/Pco.

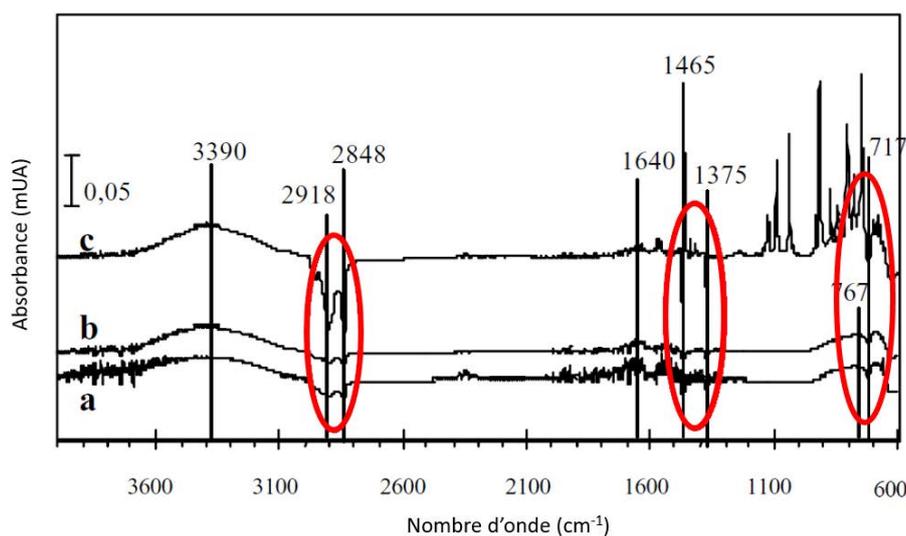


Figure 64 : Spectre de réflexion enregistré avec une cellule remplie d'eau (a - 2 min, b - 4 min) et d'une solution de CHC (c 3 - min) par l'intermédiaire d'un film d' $1\text{ }\mu\text{m}$ d'E/Pco [14]

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour déposer un film de polymère. Les plus couramment employées sont les techniques de drop casting, de spin-coating et de dip-coating. La première technique consiste à mettre le polymère en solution dans un solvant, en prélever une quantité déterminée à l'aide d'une micropipette, la déposer sur la surface à recouvrir et enfin laisser s'évaporer le solvant. La technique du spin-coating est assez semblable sauf qu'une étape de rotation du substrat est ajoutée après le dépôt du polymère en solution. Cette étape permet l'obtention de dépôt plus homogène mais nécessite d'avoir une solution suffisamment visqueuse pour qu'elle s'étale sur la surface sans en être totalement éjectée lors de la mise en rotation. Enfin, la technique du dip-coating consiste à tremper l'échantillon que l'on veut recouvrir de polymère directement dans la solution contenant ce dernier. Cette technique est notamment utilisée pour déposer du polymère sur les fibres optiques.

Tableau 13 : Résultats de différents systèmes pour la détection des BTX en milieu aqueux

Polymère	Substrat	Méthode de dépôt	Épaisseur du film (µm)	Limite de détection (ppb)					Référence
				B	T	m-X	o-X	p-X	
E/Pco	ZnSe	Drop casting	4,2	45	80	20	10	20	[15]
E/Pco	ZnSe	Drop casting	5		61	55	196		[16]
E/Pco	Fibre aplatie de AgCl _{0,4} Br _{0,6}	Drop casting	5	300	300	300	300	300	[13]
E/Pco	Fibre aplatie d'halogénure d'argent AgCl _x Br _{1-x}	Drop casting	7,6	4	3	2	6	5	[17]
E/Pco	Fibre aplatie d'halogénure d'argent AgCl _x Br _{1-x}	Drop casting	2,91	≈ 10	≈ 10	≈ 10	≈ 10	≈ 10	[18]
PAB	ZnSe	Spin-coating	7,7		10				[6]
PDMS	ZnSe	Drop casting	7,0		114				[6]
Téflon AF2400	ZnSe	Spin-coating	5,1		27				[19]
PIB	ZnSe	/	8,4	2500	5700	200	800	400	[13]
PIB	ZnSe	Drop casting	/		337				[20]
PIB	Guide d'onde Diamant	/	3	673	339	150	119	137	[21]
PVC + Plastifiant	IRE	/	/	5000	6900	4000			[1]

B : Benzène ; T : Toluène ; m-X : méta-Xylène ; o-X : ortho-Xylène ; p-X : para-Xylène ; E/Pco : Copolymère d'éthylène/propylène ; PAB : Polyacrylonitrile-co-butadiène ; PDMS : Polydiméthylesiloxane ; PIB : Polyisobutylène ; PVC : Polychlorure de vinyle

Le [Tableau 13](#) regroupe les résultats obtenus en termes de limites de détection des BTX en milieu aqueux avec différents systèmes et différents polymères. Le [Tableau 14](#) quant à lui rassemble les résultats obtenus pour la détection de divers autres polluants organiques en milieu aqueux. En effet, le futur capteur devra être capable de détecter plusieurs molécules à la fois, la sélectivité étant effectuée ensuite par la mesure spectroscopique infrarouge.

Tableau 14 : Résultats de différents systèmes pour la détection de différentes molécules en milieu aqueux

Polymère	Substrat	Méthode de dépôt	Epaisseur du film (µm)	Limite de détection (ppb)						Référence
				TeCE	1112-TeCA	1122-TeCA	Styrène	Naphtalène	CHCs	
E/Pco	ZnSe	Drop casting	10	23,5	312,5	1850	125			[22]
E/Pco	ZnSe	Drop casting	5					38		[16]
E/Pco	Fibre aplatie d'halogénure d'argent AgCl _x Br _{1-x}	Dip-coating	2,91						5-700	[9]
E/Pco	Fibre aplatie d'halogénure d'argent AgCl _x Br _{1-x}	Dip-coating	2,91						≈ 10	[18]
PIB	Guide d'onde Diamant		3					45		[21]

TeCE : Tétrachloroéthylène ; 1112-TeCA : 1,1,1,2-tétrachloroéthane ; 1122-TeCA : 1,1,2,2-tétrachloroéthane ; CHCs : Hydrocarbures aromatiques et aliphatiques chlorés, MCB : Monochlorobenzène, 1,2-DCB : 1,2-dichlorobenzène, 1,3-DCB : 1,3-dichlorobenzène, TCE : Trichloroéthylène, PCE : Perchloroéthylène, CF : Chloroforme

A la suite de cette étude bibliographique, le choix s'est porté sur le polyisobutylène (PIB) et le copolymère d'éthylène/propylène (E/Pco). En effet, ces deux polymères semblent être les meilleurs candidats pour la détection des hydrocarbures en milieu aqueux.

1.2.2 Polyisobutylène

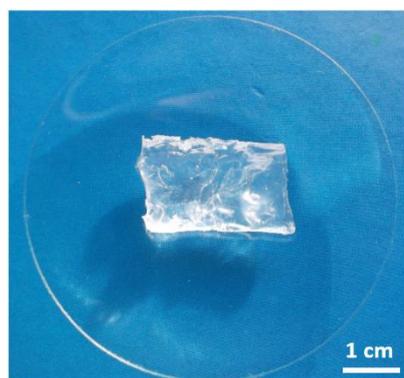
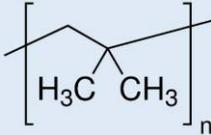


Figure 65 : Photo d'un fragment de PIB

Développé dans les années 1940 sous le nom de caoutchouc butyle, le polyisobutylène est un élastomère obtenu par copolymérisation d'unités isobutylène. Ce polymère est connu pour sa grande imperméabilité aux gaz. Il est ainsi en particulier utilisé pour la fabrication de chambres à air et la confection de revêtement intérieur de pneumatiques ou de ballons de basket par exemple. Par sa structure, il est semblable au polyéthylène et au polypropylène. Généralement, une petite quantité d'isoprène (1 à 2 %) est incorporée à l'isobutylène pour permettre la réticulation par vulcanisation comme pour le caoutchouc naturel. Dans la littérature, le PIB est généralement dissous dans du xylène à des concentrations allant jusqu'à environ 10 % (saturation) et il est déposé par drop casting

ou spin-coating. L'évaporation du solvant s'effectue ensuite à l'air libre ou au pistolet à air chaud [1, 10, 13]. Le *Tableau 15* regroupe quelques caractéristiques du polyisobutylène.

Tableau 15 : Quelques caractéristiques du polyisobutylène

Formule brute	Densité	Polarité	Tg (°C)	Structure moléculaire	Formule semi-développée
$(C_4H_8)_n$	0,92	Apolaire	-73	Amorphe	

1.2.3 Copolymère d'éthylène/propylène

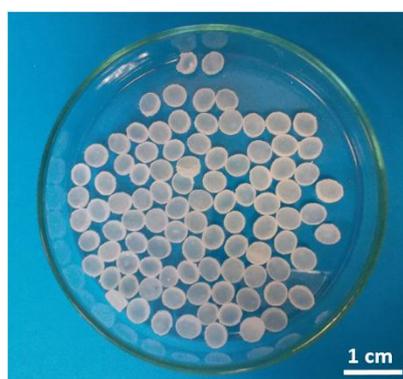


Figure 66 : Photo de pastilles d'E/Pco

Introduits sur le marché dans les années 1960, les copolymères d'éthylène/propylène sont des élastomères obtenus, comme leur nom l'indique, en copolymérisant l'éthylène et le propylène. La copolymérisation peut avoir lieu dans des proportions variables allant de 15 à 40 % en propylène. Relativement peu coûteux, ce copolymère se retrouve dans de nombreux domaines industriels. Il est notamment utilisé comme isolant pour les câbles électriques et pour la fabrication de joints d'étanchéité dans le domaine automobile. Le copolymère utilisé dans le cadre de cette étude a pour proportion 60 % d'éthylène et 40 % de propylène. Dans la littérature, l'E/Pco (60:40) est généralement dissous dans du n-hexane, parfois du n-octane. Les solutions allant de 1 à 3% (w/v) sont ensuite chauffées à reflux pendant quelques heures. Le dépôt s'effectue généralement par drop-coating. L'évaporation du solvant s'effectue alors à l'air ou au pistolet à air chaud [9, 13, 15, 16, 18, 22]. Le *Tableau 16* regroupe quelques caractéristiques de l'E/Pco.

Tableau 16 : Quelques caractéristiques du copolymère d'éthylène/propylène

Formule brute	Densité	Polarité	Tg (°C)	Structure moléculaire	Formule semi-développée
$(C_5H_{10})_n$	0,86	Apolaire	-50	Amorphe	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_m \left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ <p style="text-align: right;">Avec $n/(m+n) = 40\%$</p>

1.3 Dépôt des polymères

Pour réaliser le dépôt des polymères, la technique du spin-coating a été choisie. La technique du drop casting consiste à déposer une certaine quantité d'une solution de polymère sur un substrat et à laisser ensuite le solvant s'évaporer. Cette technique rapide et facile à mettre en œuvre est couramment utilisée, notamment pour le dépôt de l'E/Pco. Cependant, elle conduit à des dépôts très inhomogènes qui ne permettent pas une bonne optimisation de l'épaisseur déposée et donc de la sensibilité du capteur *a posteriori*. Afin d'obtenir une meilleure qualité du film de polymère, la méthode du spin-coating lui a été préférée. En effet, le fait d'ajouter une mise en rotation de l'échantillon permet un meilleur étalement de la solution et donc des dépôts plus homogènes et reproductibles. Pour la mettre en œuvre les polymères ont été mis en solution dans du xylène par la méthode de chauffage au reflux. Le chauffage de la solution s'effectue sous agitation grâce à un barreau aimanté et un agitateur magnétique. Le montage utilisé pour la mise en solution des polymères est représenté Figure 67.

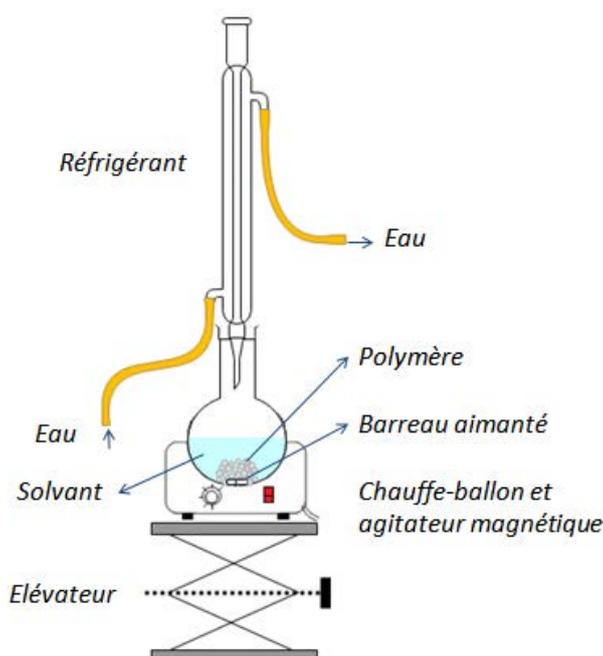


Figure 67 : Schéma du montage de chauffage au reflux utilisé pour la mise en solution des polymères

Le PIB a été mis en solution à une concentration d'environ 10 % (w/v) tandis que la concentration de la solution d'E/Pco était d'environ 2,3 %. Ces concentrations ont été choisies pour être proches de la

saturation. Une fois les solutions préparées, une certaine quantité de chaque solution est déposée à la surface d'un échantillon placé dans le spin-coater (Figure 68). L'échantillon est maintenu en position sur son support par aspiration à l'aide d'une pompe à vide.



Figure 68 : Photographie du dispositif de spin-coating utilisé pour le dépôt de polymère

L'échantillon est ensuite mis en rotation à plus ou moins grande vitesse afin d'obtenir un bon étalement de la solution. La mise en rotation s'effectue pendant un temps donné, une fois ce dernier passé, l'échantillon est laissé à sécher pendant plusieurs heures sous sorbonne et sous un couvercle protecteur non hermétique. Cela évite le dépôt de fibres et poussières présentes dans l'atmosphère. Après évaporation du solvant, il ne reste en surface qu'un film homogène de polymère. L'évaporation totale du solvant est contrôlée par pesées successives. La Figure 69 représente les trois étapes d'un dépôt par spin-coating : dépôt du polymère sur la surface de l'échantillon, étalement par force centrifuge et évaporation du solvant.

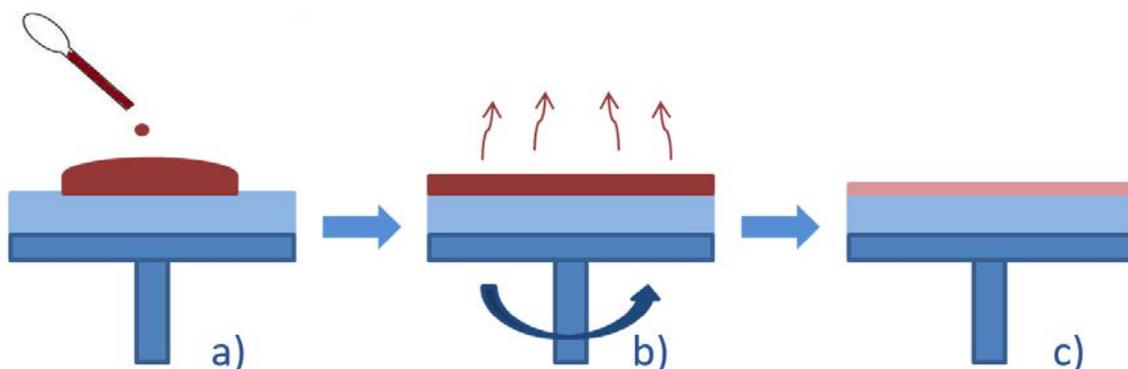


Figure 69 : Schéma de principe du spin coating : dépôt (a), étalement par rotation (b) et évaporation du solvant (c)

La solution d'E/Pco a été plus difficile à obtenir que celle de PIB. En effet, le premier lot d'E/Pco dont nous disposions ne se dissolvait pas dans l'hexane qui est pourtant le solvant le plus cité dans la

littérature pour mettre en solution ce polymère. D'autres solvants ont été testés, parmi lesquels la décaline citée également comme étant un bon solvant pour les polymères apolaires et utilisé pour mettre en solution de l'E/Pco [23]. Aucun de ces solvants (hexane, décaline, chloroforme, dichlorométhane, xylène, toluène, acétone et méthanol) n'a permis l'obtention d'une solution homogène. Après quelques mois de questionnement, d'essais infructueux et d'approvisionnement, nous avons reçu un second lot d'E/Pco qui avait été commandé préalablement aux essais. Fait intrigant, ce second lot ne se présentait pas sous la même forme que le premier malgré le fait que son numéro de lot soit identique. En effet, si le premier était constitué de poudre blanche, celui-ci comprenait des pastilles transparentes (Figure 70). Il a ainsi été décidé d'essayer à nouveau une mise en solution dans l'hexane mais cette fois-ci avec les pastilles et non la poudre.



Figure 70 : Photo du premier (à gauche) et du second lot (à droite) d'E/Pco reçus

La première solution à 1 % (w/v) s'est révélée homogène (eurêka). Etant donné leur comportement très différent, les deux lots ont été analysés en spectroscopie ATR mono point (Figure 71) et il s'est avéré que leurs spectres infrarouges respectifs n'étaient pas similaires. Le premier lot n'est pas de l'E/Pco.

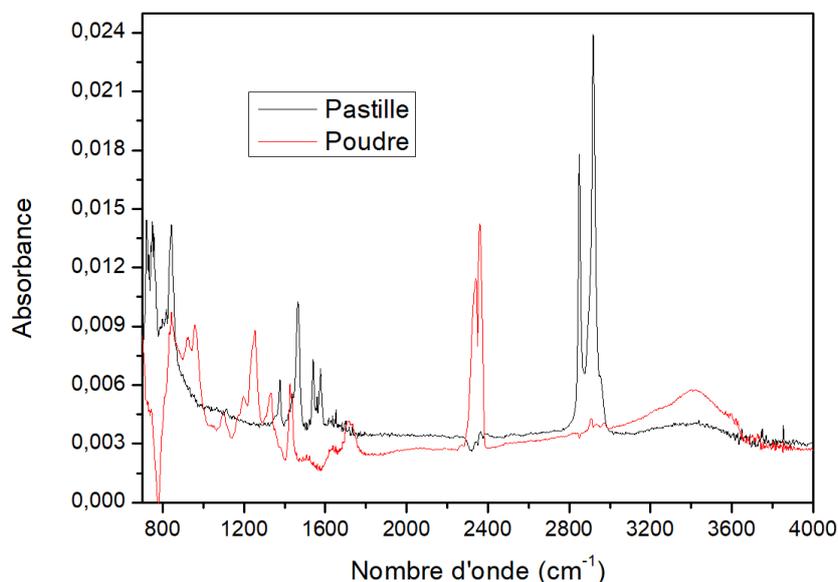


Figure 71 : Spectres d'absorption infrarouge du premier lot d'E/Pco reçu sous forme de poudre (en rouge) et du second lot reçu sous forme de pastilles (en noir)

Une deuxième solution à 3 % (w/v) dans l'hexane a été réalisée. Avec cette dernière, le seuil de saturation a été atteint ce qui est en accord avec la littérature. Un des objectifs de cette étude étant de comparer l'E/Pco et le PIB, une solubilisation de l'E/Pco sous forme de pastilles dans le xylène a été tentée. Une solution à 1 % (w/v) homogène a été obtenue donc ce solvant a été conservé pour obtenir des conditions expérimentales les plus similaires possibles avec les deux polymères. Une solution à 2,5 % (w/v) a ensuite été réalisée et comme la saturation de l'E/Pco ne se manifestait pas de la même manière que celle du PIB (résidus solides dans la solution), une étape de centrifugation a été ajoutée. Cette dernière a été effectuée à 5000 tr/min pendant 10 min à 20 °C ce qui équivaut à appliquer une force d'environ 3160 g d'après la formule suivante.

$$F = 0,00001118 \times r \times N^2 \quad \text{Equation 3}$$

Où F est la force, r le rayon du rotor soit 11,3 cm ici et N la vitesse de rotation en tour par minute. Après centrifugation, la solution a été conservée dans les tubes à essais en polypropylène (PP) utilisés pour cette manipulation. Il a alors été constaté que la viscosité de la solution changeait au cours du temps. En effet, juste après la centrifugation, la solution possède une viscosité légèrement supérieure à celle de l'eau. Après deux semaines, sa viscosité est supérieure, à peu près semblable à celle de la solution de PIB à 10 % (w/v) et après quatre semaines la solution se présente sous la forme d'un gel. En effet, sur la photo de droite de la [Figure 72](#), le tube est maintenu à l'horizontal est la surface de la solution reste quasiment verticale.



Figure 72 : Photos de la solution d'E/Pco centrifugée après 2 semaines (à gauche) et 4 semaines (à droite) dans un tube à essais

Une solution de xylènes a été placée dans un tube à essais et son niveau marqué, au bout de quelques jours celui-ci avait nettement baissé. Cette expérience a permis de mettre en évidence que les tubes n'étaient pas imperméables aux xylènes. Dans le but de savoir si le xylène solubilisait en partie le plastique constituant le tube, des dépôts de solution conservée dans un récipient en verre et de solution conservée dans un tube de plastique ont été réalisés sur des substrats de ZnSe. Ainsi, l'absorption de ces dépôts a pu être comparée en spectroscopie ATR (Figure 73) et en transmission infrarouge (Figure 74).

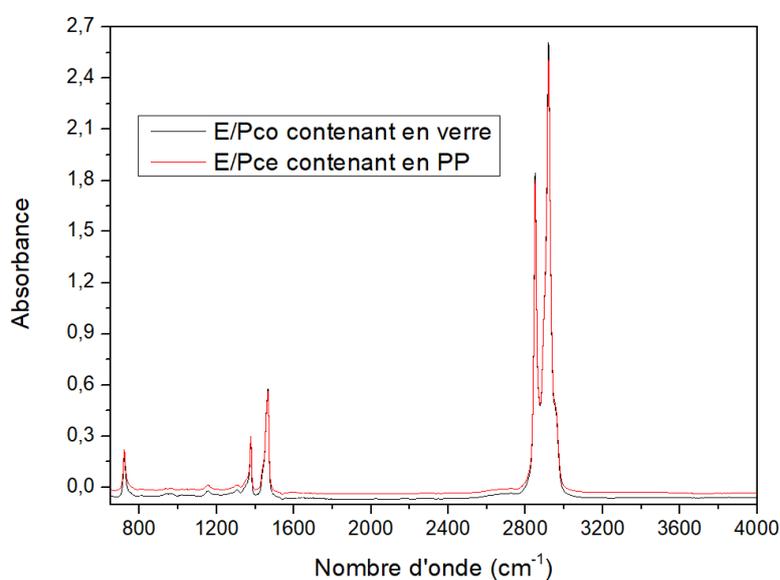


Figure 73 : Spectres ATR obtenus avec des dépôts d'E/Pco réalisés avec une solution conservée dans un contenant en verre après centrifugation (en noir) et une solution conservée dans un tube en polypropylène (en rouge)

Les spectres ATR d'un film d'E/Pco obtenu avec une solution conservée dans un récipient en verre et celui obtenu avec une solution conservée plus d'une semaine dans un tube en polypropylène sont similaires. Ainsi, il semblerait que l'augmentation de la viscosité ne soit pas due à une dissolution du tube mais bien uniquement au phénomène d'évaporation du solvant.

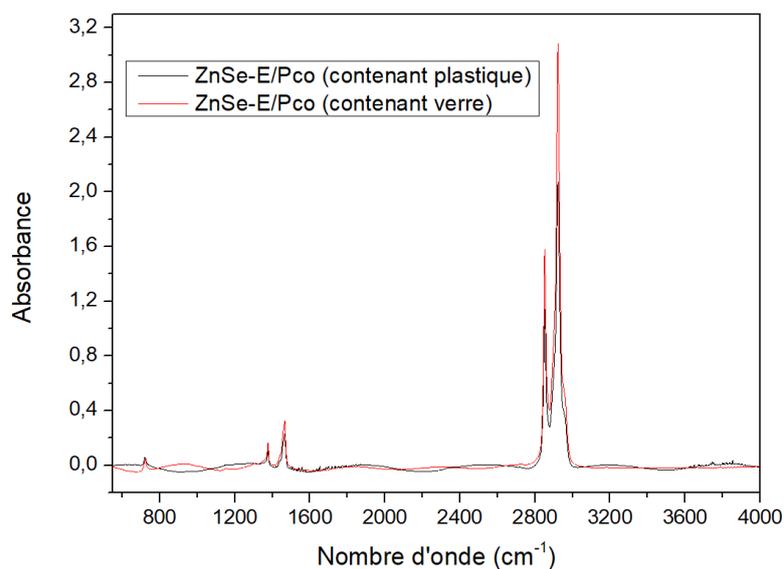


Figure 74 : Spectres de transmission IR obtenus avec des dépôts d'E/Pco réalisés avec une solution conservée dans un contenant en verre après centrifugation (en rouge) et une solution conservée dans un tube en polypropylène (en noir)

2. Mesures IR en présence de polymère

Une fois les polymères choisis, mis en solution et leurs dépôts maîtrisés, l'étape de mesure infrarouge par spectroscopie ATR peut être effectuée. C'est en effet cette technique qui va être utilisée pour la fonctionnalisation de surface avant de travailler avec les guides d'onde. Cette étape va permettre d'optimiser l'épaisseur du film de polymère déposé.

2.1 Utilisation de prismes ZnSe

N'ayant pas à disposition de spectrophotomètre permettant de travailler directement sur les guides d'onde et ces derniers étant assez longs à obtenir et délicats à nettoyer, la fonctionnalisation s'effectue d'abord sur des prismes commerciaux de ZnSe représentés Figure 75.

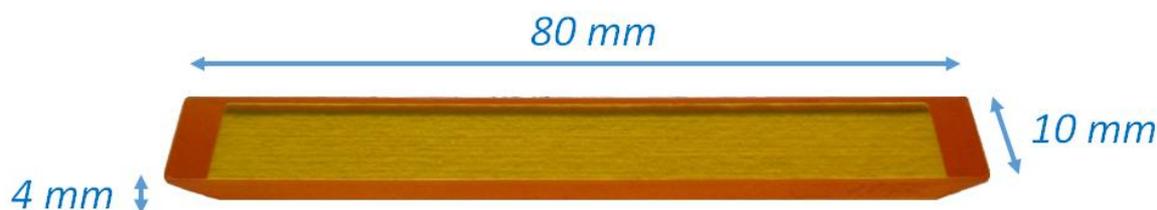


Figure 75 : Prisme ATR en ZnSe

En effet, s'il existe divers matériaux pouvant être utilisés comme élément de réflexion interne (IRE) tels que le germanium, le silicium ou encore le sulfure de zinc [24], le séléniure de zinc (ZnSe) est le matériau le plus utilisé pour les prismes ATR car son coût est relativement peu élevé et il est transparent sur un large domaine infrarouge. Ainsi, ces verres possèdent des propriétés mécaniques et optiques proches de celles de nos verres de chalcogénures. De plus, il existe des prismes commerciaux de ZnSe de taille standardisée permettant l'utilisation de cellules microfluidiques (Figure 76) pouvant être insérées dans un spectrophotomètre FTIR. Ces prismes sont également facilement

réutilisables car aisément nettoyables. Ils permettent ainsi de réaliser de nombreux dépôts et des analyses spectroscopiques infrarouges rapidement.

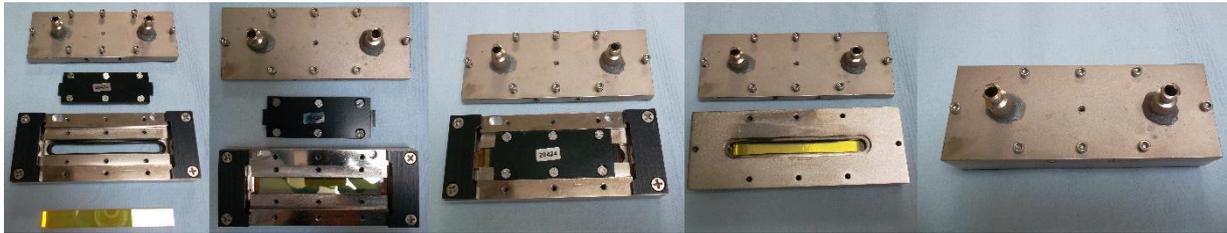


Figure 76 : Photos des différentes étapes de mise en place du prisme de ZnSe dans la cellule ATR

Les prismes utilisés dans le cadre de cette étude font 80 mm de long pour 10 mm de large et 4 mm de haut (Figure 75). L'angle d'incidence étant de 45° et d'après la formule donnée ci-dessous, le nombre de réflexions N dans ces prismes est 8.

$$N = \left(\frac{l_{IRE}}{e} \right) \cot \theta \quad \text{Equation 4}$$

Avec l_{IRE} la longueur du prisme, e son épaisseur et θ l'angle d'incidence du faisceau lumineux. Les prismes ATR sont recouverts par des films de polymères déposés avec différents paramètres de dépôt dans le but d'obtenir plusieurs épaisseurs. Les prismes sont successivement positionnés dans la cellule ATR (Figure 76). Une solution d'eau distillée est mise en circulation à la surface des prismes et des spectres infrarouges sont enregistrés en vue d'optimiser l'épaisseur de polymère.

2.2 Optimisation de l'épaisseur des polymères

Les paramètres de dépôts ont été sélectionnés de façon à obtenir l'épaisseur permettant d'être le plus proche possible de l'épaisseur optimale pour la détection. Cette dernière dépend de la longueur de pénétration de l'onde évanescente. En effet, il a été démontré que l'épaisseur de polymère requise devait être environ trois fois supérieure à la longueur de pénétration d_p [6, 13]. Cette dernière est donnée par l'équation suivante [1, 9, 11, 21, 23, 25] :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left[\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}} \quad \text{Equation 5}$$

Où λ est la longueur d'onde du faisceau optique, θ l'angle d'incidence et n_1 et n_2 les indices de réfraction du prisme et du milieu à analyser respectivement. Ainsi, appliquée au ZnSe, cette formule donne une longueur de pénétration d'environ 1,22 μm [24]. L'épaisseur idéale de polymère à déposer sur les prismes de ZnSe est donc d'environ 3,7 μm . Néanmoins, pour ces travaux de thèse, l'accent a été mis sur l'atténuation du signal d'absorption de l'eau. Ainsi, l'épaisseur du film de polymère a été optimisée pour diminuer au maximum ce signal. Or, ce sont les spectres infrarouges obtenus avec une épaisseur de polymère d'environ 5 μm qui ont montré la meilleure atténuation du signal d'absorption de l'eau. Il a donc été décidé qu'une épaisseur de 4-5 μm représentait le meilleur compromis entre longueur de pénétration de l'onde évanescente et atténuation du signal d'absorption de l'eau [10]. Recourir à des épaisseurs plus importantes conduirait à augmenter les

temps d'équilibre entre la solution et le polymère par la diffusion des molécules à analyser. Les épaisseurs des films de polymères déposés ont été déterminées grâce à la formule suivante [22] :

$$e = \frac{m}{d \times A} \quad \text{Equation 6}$$

Avec m la masse de polymère déposé, d sa densité et A l'aire du prisme recouverte. L'aire recouverte sur les prismes utilisés est de 8 cm^2 . La masse de polymère déposée est déterminée en pesant le prisme avant et après dépôt à l'aide d'une balance de précision. La densité du PIB vaut 0,92 et celle de l'E/Pco (60:40) 0,86. La viscosité des solutions n'étant pas identiques, les paramètres de dépôts ne sont pas les mêmes pour les deux polymères. En effet, l'épaisseur du film de polymère dépend de plusieurs facteurs dont notamment la viscosité de la solution utilisée. Elle peut être représentée par l'équation suivante [26] :

$$e = \left(\frac{3\eta m}{2\rho_0 \omega^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equation 7}$$

Avec η la viscosité de la solution, m la vitesse d'évaporation du solvant, ρ_0 sa concentration massique initiale dans la solution et ω la vitesse de rotation appliquée à l'échantillon. Ainsi, pour obtenir la même épaisseur avec des solutions de viscosités différentes, la quantité déposée et/ou la vitesse de rotation doivent varier.

Les paramètres de dépôts utilisés pour les deux polymères sont regroupés dans le [Tableau 17](#). Pour obtenir des dépôts de 4- 5 μm de polymère, le PIB a été déposé par spin-coating tandis que l'E/Pco a été déposé par drop-coating, la viscosité de ce dernier ne permettant pas d'obtenir des dépôts aussi épais par spin-coating.

Tableau 17 : Paramètres de dépôt utilisés lors du spin-coating

Polymère	Quantité de solution déposée (μL)	Vitesse de rotation (tr/min)	Temps de mise en rotation (s)
PIB	500	500	30
E/Pco	140 μL	/	/

La reproductibilité des dépôts a été vérifiée pour les deux polymères. A cet effet, cinq dépôts ont été réalisés sur des prismes de ZnSe en utilisant les mêmes paramètres de dépôt, 500 μL de solution déposée, une vitesse de rotation de 500 tr/min pendant 30 s pour le PIB. Pour l'E/Pco, 140 μL de solution ont été déposés sur la surface de chaque prisme. Les prismes ont ensuite été placés sous sorbonne pour séchage avant d'être pesés. Les résultats obtenus sont regroupés dans le [Tableau 18](#).

Tableau 18 : Epaisseurs de films de PIB et d'E/Pco obtenus avec les mêmes paramètres de dépôt

Dépôt	Epaisseur de PIB (μm)	Epaisseur d'E/Pco (μm)
1	4,6	5,2
2	4,8	4,8
3	4,3	4,7
4	4,8	5,1
5	4,3	4,8

L'incertitude sur la mesure d'épaisseur est importante du fait de la grande différence de masse entre le prisme et le film de polymère. De plus, malgré les précautions prises pour protéger les prismes, des impuretés peuvent venir se fixer au polymère lors de son séchage (poussières et fibres d'origine aérienne). Ainsi, en considérant que l'épaisseur est obtenue à $\pm 0,5 \mu\text{m}$, on peut considérer que la reproductibilité des dépôts de PIB et d'E/Pco est bonne. Cependant, il est à noter que les dépôts d'E/Pco sont moins homogènes que ceux de PIB. En effet, la surface des échantillons obtenus par drop-coating présente des irrégularités visibles à l'œil nu, l'aspect de surface est moins lisse que pour les échantillons obtenus par spin-coating. Des images ont été prises au microscope optique pour montrer ces différences, elles sont visibles en [Figure 77](#).

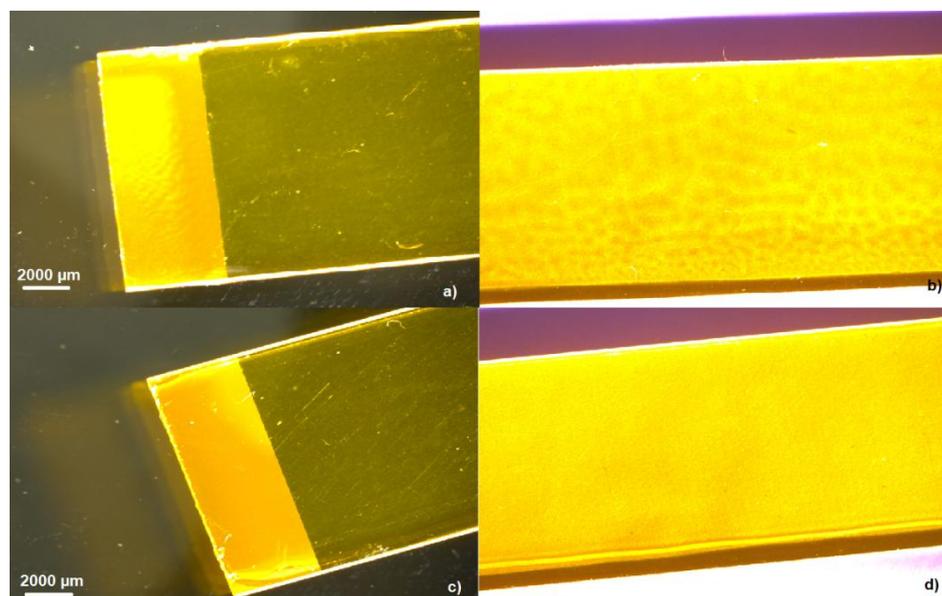


Figure 77 : Images microscopiques de prismes de ZnSe recouverts d'E/Pco déposé par drop-coating (a et b) et de PIB déposé par spin-coating (c et d)

Ces paramètres de dépôt permettant d'obtenir une bonne reproductibilité, ils ont été appliqués pour les dépôts de PIB réalisés sur prismes ATR dans la suite de cette étude ainsi que pour les derniers dépôts d'E/Pco. En effet, les premiers essais de dépôt de ce polymère ont été réalisés en spin-coating, nous en reparlerons dans le prochain chapitre.

2.3 Application aux guides d'ondes

Une fois le dépôt de polymère maîtrisé sur prismes de ZnSe, la fonctionnalisation de surface a été appliquée aux guides d'ondes gravés. Ainsi, une solution de PIB à 10 % (w/v) dans du xylène a été déposée par spin-coating sur des guides d'ondes rubans. Des images au microscope optique ont été réalisées pour vérifier que le polymère épousait bien la forme du guide. Des tests d'injection de lumière ont également été réalisés dans ces guides recouverts de polymère afin de s'assurer qu'il n'y avait pas de fuites de la lumière dans le polymère. Les tests d'injection à $1,55 \mu\text{m}$ ont montré que la lumière était bien confinée dans les guides fonctionnalisés par un film de PIB. Ainsi, l'ajout d'un film de polymère en surface du guide d'onde n'empêche pas la propagation de la lumière en son sein. Des mesures de pertes optiques restent à effectuer pour comparer ces pertes avec celles mesurées dans les guides d'onde nus.

La section transversale d'un guide Se-2/Se-4 recouvert d'un film de PIB est visible sur la [Figure 78](#).

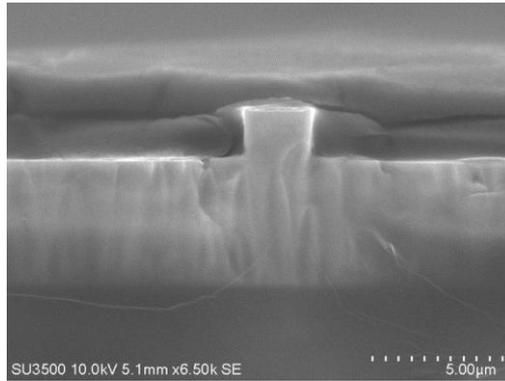


Figure 78 : Vue de coupe d'un guide Se-2/Se-4 recouvert de PIB obtenu à l'aide d'un microscope optique

3. Comportement des polymères

Les polymères ont pour rôle principal d'atténuer le signal de l'eau. Ils doivent également être régénérables. En effet, il est important de pouvoir « rincer » le polymère pour que le futur capteur soit réutilisable. De plus, le polymère doit avoir une bonne tenue dans l'eau pour que la durée de vie du futur capteur soit élevée. Pour contrôler ces différents aspects, les expériences suivantes ont été réalisées.

3.1 Atténuation du signal de l'eau

Le but premier de la fonctionnalisation de surface étant de rendre possible la détection de molécules polluantes en milieu aqueux, dès que le dépôt de polymère fut maîtrisé, la première chose vérifiée fut que les paramètres de dépôt déterminés lors de précédents travaux conduisaient à la bonne atténuation du signal de l'eau. Il convenait également de comparer les résultats obtenus avec les deux polymères choisis dans le cadre de ces travaux. Pour ce faire, le spectre d'absorption de l'eau distillée a été enregistré avec un prisme de ZnSe nu dans un premier. Une solution d'eau distillée a ainsi circulé à la surface du prisme pendant plusieurs heures et des spectres ont été enregistrés après différents temps de circulation. La [Figure 79](#) montre que le spectre d'absorption de l'eau reste quasiment identique au cours du temps. Pour vérifier que le polymère remplit bien sa fonction, nous nous sommes intéressés au domaine d'absorption le plus intense. Il s'agit des elongations symétriques et antisymétriques. Compte-tenu des liaisons hydrogène, les bandes sont très larges et se superposent très largement. Le maximum est centré autour de 3400 cm^{-1} .

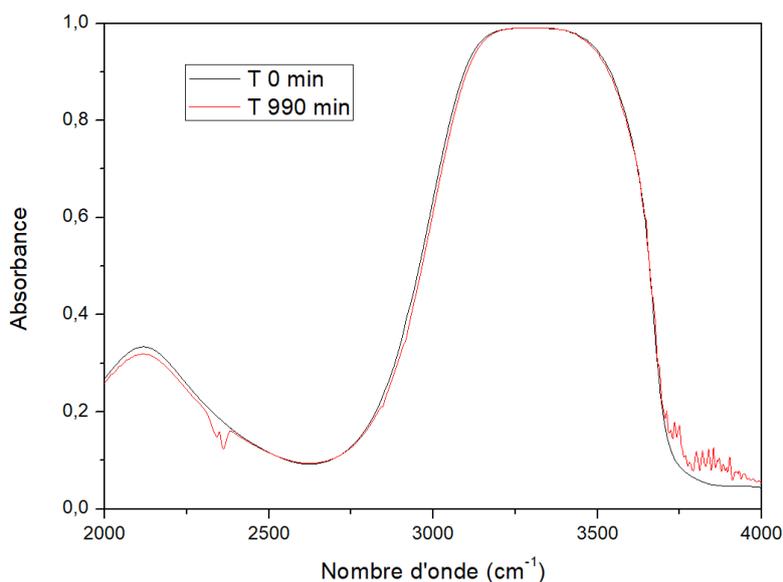


Figure 79 : Spectre d'absorption de l'eau obtenu avec un prisme ZnSe nu

Par la suite, des dépôts d'environ 5 μm de PIB et 7 μm d'E/Pco ont été déposés sur des prismes de ZnSe. Le dépôt d'E/Pco a été réalisé avec une solution centrifugée dans un tube à essais en polypropylène et conservée dans ce dernier pendant plusieurs semaines. Une solution d'eau distillée a été mise en circulation à leur surface et différents spectres d'absorption enregistrés au fil de l'expérience pour chaque prisme. Si le pic d'absorption de l'eau est toujours présent, la Figure 80 montre qu'il est tout de même fortement atténué dans les deux cas. Néanmoins, l'E/Pco apparaît moins performant que le PIB pour s'affranchir du signal de l'eau.

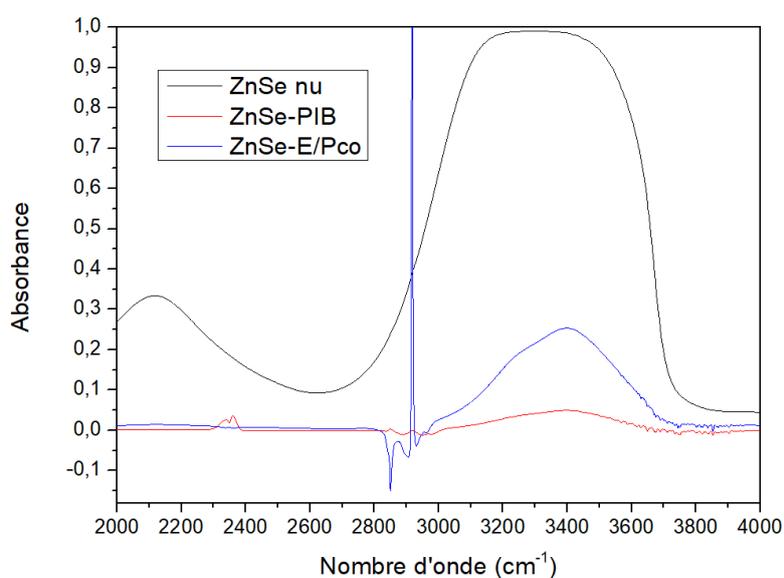


Figure 80 : Signal de l'eau obtenu avec trois prismes de ZnSe, un nu (en noir), un recouvert de 7,2 μm d'E/Pco (en bleu) et un recouvert de 5,0 μm de PIB (en rouge)

En effet, le pic d'absorption de l'eau obtenu avec un prisme recouvert d'un film d'E/Pco est environ cinq fois supérieur à celui détecté à l'aide d'un prisme recouvert d'un film de PIB. De plus, l'épaisseur

du film d'E/Pco est plus importante que celle du film de PIB. Ainsi, l'EPco est moins efficace pour atténuer le signal de l'eau que le PIB. Il est à noter néanmoins, que le dépôt d'E/Pco a été obtenu avec la solution dont la viscosité a évoluée lors de sa conservation dans un tube de polypropylène. Ainsi, la solution d'E/Pco, et par conséquent le film, peut-être moins homogène que celle de PIB.

3.2 Vieillessement en milieux aqueux

Les polymères choisis permettent bien de limiter la détection des bandes d'absorption de l'eau par leur caractère hydrophobe. Cependant, une évolution du signal de l'eau est constatable au cours du temps. En effet, la [Figure 81](#) et la [Figure 82](#) nous montrent que l'absorption de l'eau augmente en intensité lorsque le temps d'immersion du prisme augmente. Ce phénomène se produit avec les dépôts de PIB comme avec les dépôts d'E/Pco et pourrait induire une baisse de sensibilité du futur capteur au cours du temps. Dans le cas du PIB, même après plusieurs jours d'immersion, le signal reste néanmoins très faible.

Le but *in fine* de ces travaux étant la conception de capteurs optiques pour la détection de molécules polluantes en milieu aqueux, il est nécessaire de pouvoir estimer la durabilité des dépôts. Si pour le PIB, l'évolution est lente, elle n'est pas pour autant nécessairement terminée. Il en va de même pour l'E/Pco. Or, ces deux polymères sont hydrophobes, se pose alors la question suivante : quel phénomène physique est à l'origine de cette évolution ?

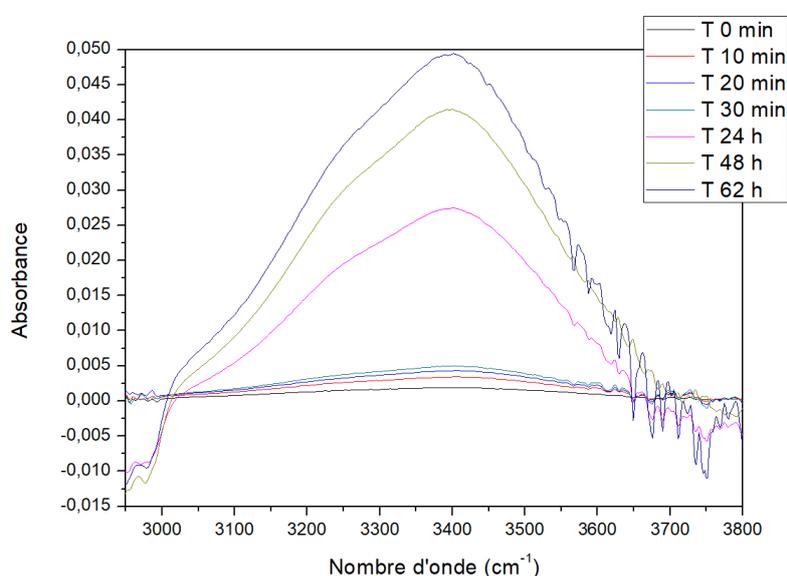
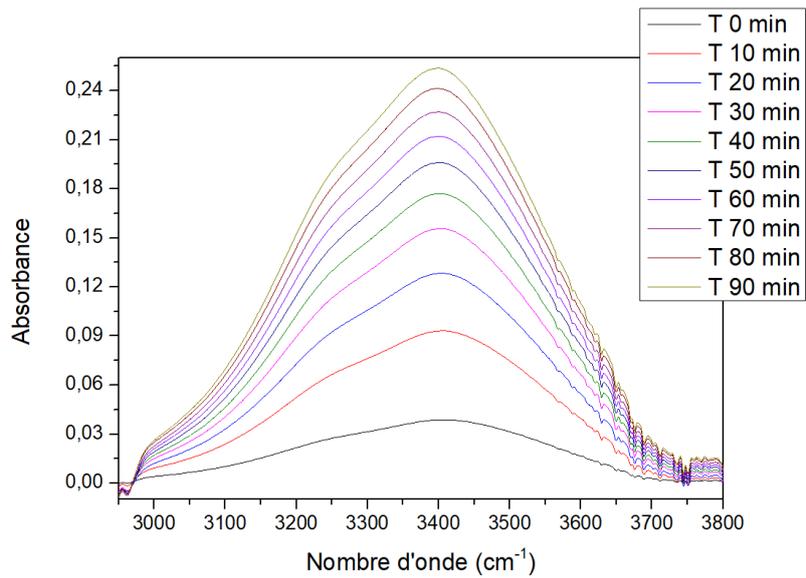


Figure 81 : Signal d'absorption de l'eau obtenu à différents temps avec un prisme ZnSe recouvert de 5,0 μm de PIB



En effet, il semblerait que la surface du polymère soit de moins en moins imperméable. Plusieurs possibilités expliquant que l'on détecte de plus en plus d'eau ont été envisagées :

- un gonflement du polymère avec insertion de molécules d'eau en son sein.
- Un décollement par endroits du film de polymère avec insertion de molécules d'eau entre le film et la surface du prisme.
- Une dégradation du polymère avec perte de matière.

Pour infirmer ou confirmer cette dernière hypothèse, une expérience de « vieillissement » a été réalisée. Pour ce faire, des couches minces de Se-4 ont été déposées sur des substrats de deux pouces de silicium. Ensuite, les échantillons ont été recouverts d'un film de polymère puis clivés en quatre. Les échantillons ainsi coupés ont été pesés puis immergés dans de l'eau distillée et de l'eau de mer naturelle filtrée à 0,2 μm afin d'exclure les bactéries. Après une durée d'immersion allant de 24 h à 10 semaines, les échantillons ont été séchés puis pesés à nouveau. Les dépôts de verre de chalcogénures étaient d'environ 500 nm d'épaisseur et ceux de polymère (PIB ou E/Pco) d'environ 5 μm . Les résultats des pesées obtenus dans les différents cas de figure sont regroupés dans le [Tableau 19](#), le [Tableau 20](#) et le

[Tableau 21](#).

Tableau 19 : Résultats des pesées des échantillons de Si polis sur 1 face, recouverts de Se-4 puis de PIB, avant et après immersion dans l'eau distillée

Echantillon	Temps d'immersion	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Δm (g)	Nombre de faces polies (Si)
1	24h	0,2527	0,2528	0,0001	1
2	24h	0,2689	0,2689	0,0000	1
3	48h	0,3253	0,3254	0,0001	1
4	48h	0,2851	0,2852	0,0001	1
5	96h	0,2970	0,2969	-0,0001	1
6	96h	0,3162	0,3162	0,0000	1
7	1 sem	0,2581	0,2583	0,0002	1
8	1 sem	0,3003	0,3002	-0,0001	1
9	2 sem	0,2917	0,2916	-0,0001	1
10	2 sem	0,3118	0,3118	0,0000	1
11	4 sem	0,3126	0,3126	0,0000	1
12	4 sem	0,3199	0,3200	0,0001	1
13	6 sem	0,3202	0,3202	0,0000	1
14	6 sem	0,3080	0,3081	0,0001	1
15	10 sem	0,2757	0,2756	-0,0001	1
16	10 sem	0,2866	0,2865	-0,0001	2
17	12 sem	0,2902	0,2902	-0,0000	1
18	12 sem	0,2841	0,2841	-0,0000	2

Le [Tableau 19](#) nous montre ainsi qu'au bout de douze semaines aucune perte de masse n'a été constaté pour le PIB dans l'eau distillée. Il en est de même pour l'E/Pco, comme le montre le [Tableau 20](#). Les résultats concernant les échantillons immergés dans l'eau de mer sont plus contrastés. En effet, certains échantillons présentent une perte de masse qui est notable par rapport aux variations de masse mesurées sur les échantillons immergés dans l'eau distillée. De plus, tous les échantillons ne sont pas affectés par ces changements et il ne s'agit pas nécessairement des échantillons étant restés le plus longtemps immergés.

Tableau 20 : Résultats des pesées des échantillons de Si recouverts de Se-4 puis d'E/Pco avant et après immersion dans l'eau distillée

Echantillon	Temps d'immersion	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Δm (g)	Nombre de faces polies (Si)
1	24 h	0,3178	0,3178	0,0000	1
2	24 h	0,3126	0,3126	0,0000	1
3	48 h	0,2716	0,2716	0,0000	1
4	48 h	0,2924	0,2924	0,0000	1
5	96 h	0,2965	0,2965	0,0000	1
6	96 h	0,3003	0,3004	0,0001	2
7	1 sem	0,2746	0,2746	0,0000	1
8	1 sem	0,3053	0,3053	0,0000	1
9	4 sem	0,2962	0,2962	0,0000	1
10	4 sem	0,3137	0,3138	0,0001	1
11	6 sem	0,2910	0,2910	0,0000	2
12	6 sem	0,3055	0,3056	0,0001	1
13	8 sem	0,2543	0,2544	0,0001	1
14	8 sem	0,2885	0,2885	0,0000	1
15	10 sem	0,3092	0,3093	0,0001	2
16	10 sem	0,3167	0,3168	0,0001	1
17	12 sem	0,2814	0,2815	0,0001	2
18	12 sem	0,2873	0,2874	0,0001	1

Tableau 21 : Résultats des pesées des échantillons de Si recouverts de Se-4 puis de PIB ou d'E/Pco avant et après immersion dans l'eau de mer

Echantillon	Polymère	Temps d'immersion	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Δm (g)	Nombre de faces polies (Si)
19	PIB	4 sem	0,2934	0,2885	-0,0049	1
20	PIB	6 sem	0,2591	0,2593	0,0002	2
21	PIB	10 sem	0,2637	0,2601	-0,0036	1
22	PIB	10 sem	0,3150	0,3150	0,0000	2
23	E/Pco	4 sem	0,2901	0,2885	-0,0016	1
24	E/Pco	6 sem	0,3337	0,3239	-0,0097	1
25	E/Pco	10 sem	0,3215	0,3215	0,0000	2
26	E/Pco	10 sem	0,3186	0,3188	0,0002	2
27	E/Pco	12 sem	0,2710	0,2710	0,0000	2
28	E/Pco	12 sem	0,2973	0,2973	0,0000	2

De plus, des images ont été prises à l'aide d'un microscope optique muni d'un objectif x 10 pour comparer la morphologie du film de polymère avant et après l'immersion en milieu aqueux. Quelques exemples sont montrés en [Figure 83](#).



Figure 83 : Images prise au microscope optique d'échantillons de Si-Se4-PIB avant immersion (a), après 10 semaines d'immersion dans l'eau distillée (b) et après 10 semaines immergé dans de l'eau de mer (c)

Ainsi, il a pu être constaté que les échantillons immergés dans de l'eau distillée ne présentait pas de changement de morphologie significatifs en surface, qu'ils soient recouverts de PIB ou d'EPco. En revanche, certains échantillons immergés dans l'eau de mer présentait des changements de couleur par endroit et parfois une perte de polymère (Figure 83 – c). Cette dégradation de la surface est due à des modifications du substrat de silicium. En effet, il a été noté que ces changements d'aspects n'apparaissaient qu'avec les substrats polis sur une seule face et s'accompagnent d'une variation de masse non observée avec les échantillons dont les substrats étaient polis sur les deux faces (

Tableau 21). En conclusion, les deux polymères présentent une bonne durabilité en milieu aqueux (12 semaines), aussi bien dans l'eau distillée que dans l'eau de mer.

Etant donné que la possibilité d'une perte de matière a été écartée, le phénomène à l'origine de la croissance du pic d'absorption de l'eau n'est pas un affinement du film au cours du temps. C'est un résultat positif quant à la durée de vie du futur capteur. Par conséquent, cela signifie que des molécules d'eau parviennent à pénétrer le film de polymère et/ou à s'infiltrer entre le film et la surface du prisme. L'hypothèse la plus probable étant une pénétration de l'eau, en faible mesure, provoquant un gonflement du polymère [14].

3.3 Affinité des polymères avec les BTX

Afin d'évaluer le caractère pré-concentrateur des deux polymères sélectionnés et de les comparer, des mesures d'extraction sur phases solide et liquide ont été effectuées. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec les laboratoires du Cèdre à Brest avec l'aide de Julien Guyomarch, Camille Lacroix, Stéphane Le Floch, Ronan Jézéquel et de leurs collègues.

3.3.1 Extraction par sorption dans l'espace de tête (méthode dite Head-Space)

L'extraction par sorption dans l'espace de tête, plus connue sous son appellation anglophone Head Space Sorptive Extraction (HSSE), est une méthode basée sur l'établissement d'un équilibre entre une phase solide ou liquide et une phase gazeuse. Cette technique d'extraction est principalement utilisée pour l'analyse qualitative ou quantitative de composés volatils dans des matrices solides ou liquides [27]. Elle est notamment couramment utilisée pour analyser les composés organiques volatils provenant des eaux usées ou les solvants résiduels dans les produits pharmaceutiques. L'échantillon, qu'il soit solide ou liquide est introduit dans un flacon en verre nommé vial. Ce dernier est ensuite scellé. Les composants volatils sont alors libérés de la matrice complexe et diffusent dans la phase gazeuse de l'espace de tête situé au-dessus de l'échantillon. Les différents composants présents dans le gaz d'espace de tête sont ensuite analysés. Cette analyse est généralement couplée à une chromatographie en phase gazeuse (Gas Chromatography, GC). La taille du vial doit donc être

suffisante pour que la phase gazeuse puisse se former. Pour que l'analyse soit juste, il est crucial que l'équilibre qui s'établit entre les phases soit atteint au moment du prélèvement.

3.3.2 Mesures

Pour réaliser les extractions par sorption dans l'espace de tête des solutions contenant un ou plusieurs BTX à différentes concentrations ont été synthétisées avec de l'eau distillée ainsi qu'avec de l'eau de mer filtrée afin de montrer la présence ou non d'un effet de la matrice sur la réponse des polymères. Les différentes solutions réalisées sont regroupées dans le [Tableau 22](#).

Tableau 22 : Compositions des différentes solutions réalisées pour les extractions par sorption dans l'espace de tête

Molécules	Matrice	Concentration (ppm)
B	Eau distillée	0,5 – 5 – 15
B	Eau de mer	0,5 – 5 – 15
T	Eau distillée	0,5 – 5 – 15
T	Eau de mer	0,5 – 5 – 15
o-X	Eau distillée	0,5 – 5 – 15
o-X	Eau de mer	0,5 – 5 – 15
m-X	Eau distillée	0,5 – 5 – 15
m-X	Eau de mer	0,5 – 5 – 15
p-X	Eau distillée	0,5 – 5 – 15
p-X	Eau de mer	0,5 – 5 – 15

Ensuite, des morceaux de PIB et d'E/Pco de masse comprise entre 3 et 4 mg chaque ont été coupés et placés dans des vials. 3 mL des différentes solutions ont alors été placés dans les vials pour réaliser la mise en contact des molécules de BTX avec Les polymères. Des vials ne contenant pas de polymère ont également été remplis de 3 mL de solutions pour réaliser les blancs. Parmi ceux-ci, quelques vials ont été placé au congélateur tout de suite après la mise en contact afin de corriger une éventuelle perte par évaporation. La mise en contact a duré trois jours sous légère agitation. Ce délai passé, les solutions ont été transférées dans de nouveaux vials à l'aide de seringues et un étalon interne, du toluène deutéré, y a été ajouté. Les vials ont ensuite été placés dans l'échantillonneur de l'appareil de GC-MS par série de trente-deux vials. Au cours de la manipulation, le passeur d'échantillons prend les vials un par un pour les placer dans un four. Les échantillons sont chauffés de sorte à ce que la phase gazeuse s'enrichisse davantage en hydrocarbures. Ensuite, l'injecteur vient prélever la phase gazeuse présente dans l'espace de tête pour l'injecter ensuite dans la colonne capillaire du chromatographe. Ce dernier est couplé à un détecteur par spectrométrie de masse pour identifier les molécules séparément. L'analyse quantitative est réalisée grâce à l'étalonnage interne.

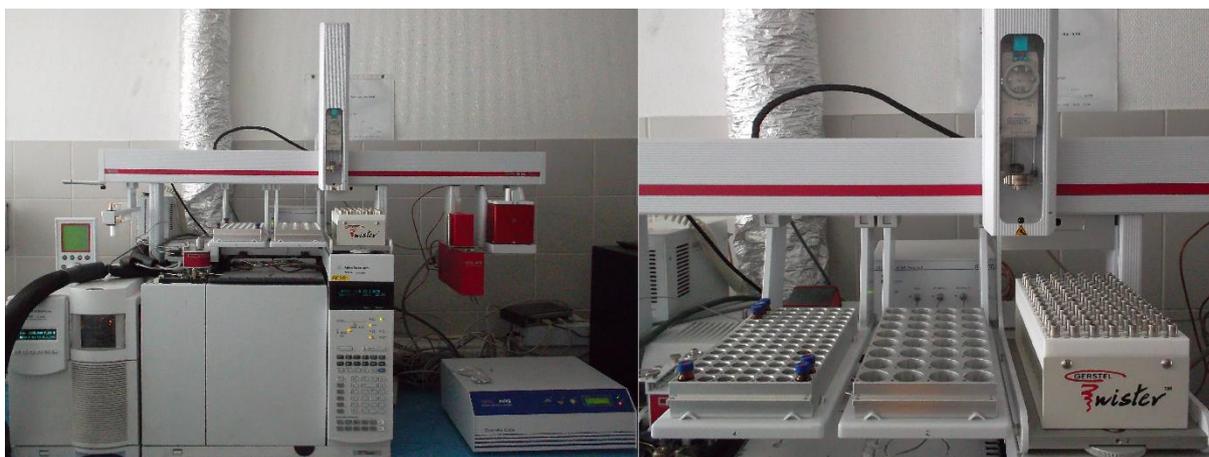


Figure 84 : Photos de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse muni d'un système d'injection multifonctions et d'un passeur d'échantillons utilisé pour les mesures d'extraction par sorption dans l'espace de tête

3.3.3 Résultats

Les échantillons sans polymère ont permis de déterminer les concentrations expérimentales. Ensuite, les quantités en masse des différentes molécules dans les morceaux de polymère ont été comparées à celles présentes dans les échantillons sans polymère. Les résultats de ces rapports de masse pour les deux types de polymère et de types de matrice sont présentés dans le [Tableau 23](#).

Tableau 23 : Fraction massique des BTX retrouvés dans les polymères par rapport à la quantité initiale en solution

	Eau distillée		Eau de Mer	
	PIB (%)	E/Pco (%)	PIB (%)	E/Pco (%)
B	35	36	36	37
T	12	15	11	15
o-X	42	52	40	47
m-X	52	52	50	50
p-X	18	48	18	48

Ces résultats indiquent qu'il n'y a pas d'effet significatif de la matrice et que les deux polymères semblent avoir plus d'affinité avec les xylènes qu'avec le benzène et moins avec le toluène qu'avec tous les autres. Il est à noter également que les molécules de BTX n'ont pas plus d'affinité pour le PIB que pour l'EPco excepté dans le cas du para-xylène. En effet, que ce soit dans une matrice d'eau distillée ou d'eau de mer, ce dernier se retrouve en plus grande quantité dans l'EPco que dans le PIB (quantité plus de deux fois supérieure).

Cette expérience permet de dégager des tendances. Cependant, un réplica permettrait de confirmer ces tendances tout en donnant des valeurs d'incertitude sur les résultats.

Conclusion

Dans ce chapitre, le choix d'un polymère pour réaliser la fonctionnalisation de surface des guides d'ondes a été expliqué. Cette étape, permettant de diminuer le signal d'absorption de l'eau, est essentielle pour la détection par onde évanescente de polluants aquatiques. Le choix s'est porté sur

le polyisobutylène et le l'E/Pco. Des expériences ont été faites pour déterminer la meilleure technique de dépôt pour chacun de ces polymères. La technique du spin-coating a été initialement choisie pour déposer le PIB et l'E/Pco. En effet, cette technique permet d'obtenir des dépôts homogènes avec une bonne reproductibilité en épaisseur. Cependant, il s'est avéré que la technique du drop-coating était plus adaptée au dépôt d'E/Pco. La viscosité de l'E/Pco en solution ne permet pas un contrôle suffisant sur l'épaisseur du dépôt déposé.

Références bibliographiques

1. Pejčić, B., M. Myers, and A. Ross, *Mid-Infrared Sensing of Organic Pollutants in Aqueous Environments*. *Sensors*, 2009. **9**(8): p. 6232-6253.
2. Pejčić, B., et al., *Improvements to ATR-FTIR based Chemical Sensors for the Detection of Organic Contaminants Dissolved in Water*. 2009 *Ieee Sensors, Vols 1-3*. 2009, New York: Ieee. 299-+.
3. McGill, R.A., M.H. Abraham, and J.W. Grate, *CHOOSING POLYMER-COATINGS FOR CHEMICAL SENSORS*. *Chemtech*, 1994. **24**(9): p. 27-37.
4. Heinrich, P., et al., *DETERMINATION OF ORGANIC-COMPOUNDS BY IR/ATR SPECTROSCOPY WITH POLYMER-COATED INTERNAL-REFLECTION ELEMENTS*. *Applied Spectroscopy*, 1990. **44**(10): p. 1641-1646.
5. Jakusch, M. and B. Mizalkoff, *Selective polymer materials: Absolute determination of their sorption properties*, in *Advanced Environmental and Chemical Sensing Technology*, T. VoDinh and S. Buttgenbach, Editors. 2001, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham. p. 93-98.
6. Flavin, K., et al., *A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR/FTIR sensing*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2006. **86**(6): p. 401-415.
7. White, C., et al., *Development of a plasticizer-poly(methyl methacrylate) membrane for sensing petroleum hydrocarbons in water*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014. **193**: p. 70-77.
8. Langenfeld, J.J., S.B. Hawthorne, and D.J. Miller, *Quantitative analysis of fuel-related hydrocarbons in surface water and wastewater samples by solid-phase microextraction*. *Analytical Chemistry*, 1996. **68**(1): p. 144-155.
9. Lu, R., et al., *Determination of Chlorinated Hydrocarbons in Water Using Highly Sensitive Mid-Infrared Sensor Technology*. *Scientific Reports*, 2013. **3**: p. 6.
10. Baudet, E., *Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines*. 2015.
11. Murphy, B., P. Kirwan, and R. McLoughlin, *Investigation into polymer-diffusant interactions using ATR-FTIR spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy*, 2003. **33**(1-2): p. 75-82.
12. Gobel, R., et al., *PERFORMANCE STUDIES OF AN IR FIBER OPTIC SENSOR FOR CHLORINATED HYDROCARBONS IN WATER*. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1994. **350**(7-9): p. 514-519.
13. Pejčić, B., et al., *Direct quantification of aromatic hydrocarbons in geochemical fluids with a mid-infrared attenuated total reflection sensor*. *Organic Geochemistry*, 2013. **55**: p. 63-71.
14. Roy, G. and J.A. Mielczarski, *Infrared detection of chlorinated hydrocarbons in water at ppb levels of concentrations*. *Water Research*, 2002. **36**(7): p. 1902-1908.
15. Karlowatz, M., M. Kraft, and B. Mizalkoff, *Simultaneous quantitative determination of benzene, toluene, and xylenes in water using mid-infrared evanescent field spectroscopy*. *Analytical Chemistry*, 2004. **76**(9): p. 2643-2648.
16. Schadle, T., et al., *Fingerprinting Oils in Water via Their Dissolved VOC Pattern Using Mid-Infrared Sensors*. *Analytical Chemistry*, 2014. **86**(19): p. 9512-9517.
17. Lu, R., et al., *IR-ATR Chemical Sensors Based on Planar Silver Halide Waveguides Coated with an Ethylene/Propylene Copolymer for Detection of Multiple Organic Contaminants in Water*. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013. **52**(8): p. 2265-2268.
18. Lu, R., et al., *High-sensitivity infrared attenuated total reflectance sensors for in situ multicomponent detection of volatile organic compounds in water*. *Nature Protocols*, 2016. **11**(2): p. 377-386.
19. Flavin, K., H. Hughes, and P. McLoughlin, *The development of a novel smart mid-infrared sensing methodology for residual solvents*. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2007. **87**(1): p. 29-42.

20. Yang, J. and S.S. Tsai, *Cooled internal reflection element for infrared chemical sensing of volatile to semi-volatile organic compounds in the headspace of aqueous solutions*. *Analytica Chimica Acta*, 2002. **462**(2): p. 235-244.
21. Stach, R., et al., *Mid-Infrared Spectroscopic Method for the Identification and Quantification of Dissolved Oil Components in Marine Environments*. *Analytical Chemistry*, 2015. **87**(24): p. 12306-12312.
22. Lin, W.D. and Z.J. Li, *Detection and Quantification of Trace Organic Contaminants in Water Using the FT-IR-Attenuated Total Reflectance Technique*. *Analytical Chemistry*, 2010. **82**(2): p. 505-515.
23. Gobel, R., et al., *INVESTIGATION OF DIFFERENT POLYMERS AS COATING MATERIALS FOR IR ATR SPECTROSCOPIC TRACE ANALYSIS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN WATER*. *Applied Spectroscopy*, 1994. **48**(6): p. 678-683.
24. Vigano, C., J.M. Ruyssehaert, and E. Goormaghtigh, *Sensor applications of attenuated total reflection infrared spectroscopy*. *Talanta*, 2005. **65**(5): p. 1132-1142.
25. Jakusch, M., B. Mizaikoff, and R. Kellner, *Towards a remote IR fiber-optic sensor system for the determination of chlorinated hydrocarbons in water*. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 1997. **38**(1-3): p. 83-87.
26. Farrell, R., *Spin-coating on nanoscale topography and phase separation of diblock copolymers*. CRANN Industry representative, 2008.
27. Zhang, Z.Y. and J. Pawliszyn, *HEADSPACE SOLID-PHASE MICROEXTRACTION*. *Analytical Chemistry*, 1993. **65**(14): p. 1843-1852.

Chapitre 4

Détection par spectroscopie ATR

Chapitre 4 Détection par spectroscopie ATR

Introduction	118
1. Technique ATR : Attenuated Total Reflectance	118
1.1 Principe.....	118
1.2 Montage / Manipulation	119
1.3 Résultats antérieurs.....	120
2. Tests de détection avec de l'eau distillée	120
2.1 Détections des BTX.....	120
2.1.1 Comparaison des résultats : PIB (spin-coating) / E/Pco (spin-coating)	125
2.1.2 Comparaison des résultats : E/Pco (spin-coating) / E/Pco (drop-coating)	128
2.1.3 Comparaison des résultats : PIB (spin-coating) / E/Pco (drop-coating)	129
2.2 Tests de régénéralité	131
2.3 Tests de mise en compétitivité	134
3. Détection dans des milieux plus complexes	137
3.1 Solutions d'eau de Mer filtrée	137
3.2 Prélèvements d'eau souterraine	142
Conclusion.....	145
Références bibliographiques	146

Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que la fonctionnalisation de surface s'effectuait sur des prismes de ZnSe de taille standardisée permettant l'utilisation de cellules microfluidiques étudiées pour être utilisées avec un spectrophotomètre FTIR. Ces prismes permettent d'effectuer des mesures par spectroscopie à onde évanescente. Nous détaillerons dans ce chapitre la méthode utilisée par la détection des molécules de BTX dissoutes. Seront évoqués ensuite, les résultats obtenus avec les deux polymères utilisés pour la fonctionnalisation de surface et ce, dans des matrices distillée, marine et souterraine.

1. Technique ATR : Attenuated Total Reflectance

Pour la détection des molécules d'hydrocarbures dissoutes dans l'eau, c'est la méthode de spectroscopie ATR-FTIR (Fourier Transform InfraRed) qui a été utilisée. En effet, cette méthode présente notamment l'avantage de pouvoir facilement différencier les isomères du xylène, ce qui est difficile avec les analyses classiquement utilisées telle que la chromatographie gazeuse par exemple [1]. La méthode FTIR-ATR permet une mesure *in-situ* non destructive, en continu et en temps réel. Elle permet également la mesure directe et simultanée de plusieurs analytes et ce en atteignant une sensibilité de l'ordre du ppb. Les seules méthodes qui permettent de faire tout cela sont les méthodes MI-PTRMS (Membrane Inlet Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry) et GC/MS (Gas Chromatography / Mass Spectrometry) avec membrane. Ces techniques possèdent des sensibilités de l'ordre du sub-ppb et ppt respectivement. Cependant les procédures opératoires pour ces méthodes sont complexes et le coût de l'instrumentation et de son fonctionnement élevé.

1.1 Principe

Le principe de cette technique FTIR-ATR est de faire subir à un faisceau optique plusieurs réflexions entre l'échantillon et un prisme parallélépipédique. Ce prisme étant transparent en IR mais possédant un indice de réflexion élevé, supérieur à l'indice de réfraction du milieu étudié, le faisceau lumineux est injecté dans le prisme dans les conditions de réflexion totale. Ainsi, le faisceau initial traverse normalement le prisme et subit une réflexion totale à l'interface prisme /échantillon avant d'être dirigé vers un détecteur. En réalité, il se crée dans l'échantillon en contact avec le prisme, une onde appelée évanescente (Figure 85).

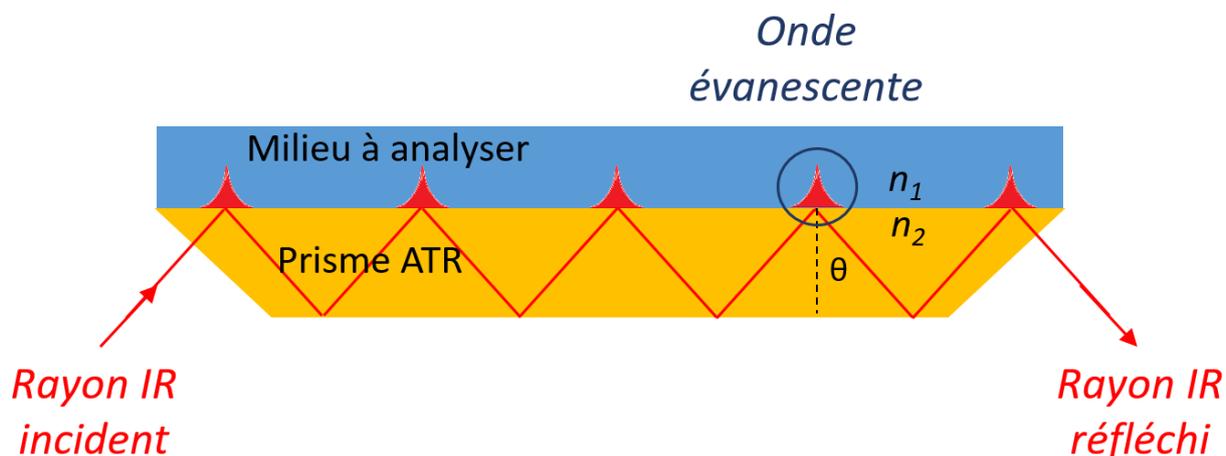


Figure 85 : Schéma de principe de la spectroscopie ATR

Le faisceau infrarouge incident est généré par une source infrarouge large bande de type Globar qui traverse un interféromètre de Michelson. Le signal est ensuite mesuré par un détecteur de type DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate). Pour exploiter le signal, un traitement informatique est requis pour transformer l'interférogramme recueilli par le spectromètre en spectre. L'algorithme utilisé est connu sous le nom de transformée de Fourier. La TF est une procédure mathématique qui permet de décomposer un interférogramme en une somme de fonctions sinusoïdales, représentant chacune une onde donnée. La fréquence (longueur d'onde) et l'amplitude (intensité) de ces ondes sont calculées à partir des données de l'interférogramme. Ainsi, l'interférogramme est recueilli par le détecteur du spectromètre, traité par le calcul de transformation de Fourier et converti pour donner le spectre de l'échantillon représenté en intensité en fonction de la longueur ou du nombre d'onde. Ensuite, s'applique la théorie générale de la spectrométrie, de l'intensité lumineuse, de la transmission, de l'absorption et de leur relation avec les éléments constitutifs de chaque échantillon.

1.2 Montage / Manipulation

Les mesures infrarouges à transformée de Fourier ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre Nicolet 6700 équipé d'un accessoire d'ATR horizontal (Pike Technologies), d'un prisme de ZnSe et d'une cellule d'écoulement fluïdique. Les solutions aqueuses contenant les molécules de BTX ont été conduites sur la surface fonctionnelle du prisme ZnSe à l'aide d'une pompe péristaltique à un débit d'environ 3 mL/min. Les données des mesures ont été enregistrées dans la gamme spectrale 400-4000 cm^{-1} en utilisant une résolution spectrale de 4 cm^{-1} . Pour éviter les pertes d'hydrocarbures par évaporation, toutes les solutions ont été fraîchement préparées et contenues dans des flacons de verre quasi hermétiques avant et pendant les mesures. La chaîne de mesure est représentée en [Figure 86](#).



Figure 86 : Photo du montage comprenant, de droite à gauche, une bouteille en verre enfermant la solution à analyser, une cellule ATR contenant le prisme de ZnSe placé dans un spectromètre FTIR, une pompe péristaltique et enfin une bouteille en verre pour la récupération de la solution après analyse.

1.3 Résultats antérieurs

La contamination par le benzène, le toluène et les xylènes constituant une menace pour la santé publique et les écosystèmes, un grand intérêt a été porté ces dernières années sur la détection de leur présence dans la nature [2]. Ces molécules font partie de la famille des composés organiques volatiles (Volatile Organic Compounds, VOCs), ce sont des hydrocarbures aromatiques monocycliques, constitués d'un cycle aromatique, substitué par un ou deux groupements méthyl(s) (CH_3) dans le cas du toluène et des xylènes. Ainsi, ils sont très majoritairement présents dans l'environnement sous leur forme gazeuse donc de nombreux capteurs de gaz, tels que les capteurs semi-conducteurs et les transducteurs à microbalance à quartz (Quartz Crystal Microbalance, QCM) par exemple, ont été développés pour leur détection [3-10]. L'infiltration accidentelle d'hydrocarbures liquides dans l'environnement, provenant de pipelines, de réservoirs de stockage non souterrains, de puits bouchés, de déversements provenant de procédés industriels ou d'autres formes de stockage, constitue également une voie de contamination importante. De la même façon, les déversements d'hydrocarbures sont fréquents en milieu marin. Ainsi, la détection de ces molécules dissoutes en milieu aqueux est un sujet de recherche qui reçoit également un grand intérêt dans le domaine des capteurs. Différents types de capteurs existent pour la détection des BTX en environnement aquatique tels que les biocapteurs [11-13], les capteurs à fibre optique [14-17] ou encore les capteurs à guides d'onde [18-20].

2. Tests de détection avec de l'eau distillée

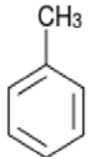
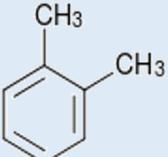
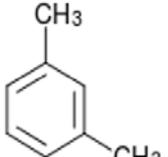
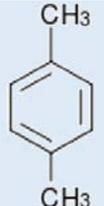
2.1 Détections des BTX

Les spectres infrarouges des molécules de benzène, toluène et des trois isomères du xylène, comportent de nombreux pics caractéristiques entre 600 et 3100 cm^{-1} (Tableau 25). Néanmoins, les absorptions les plus fortes pour les composés aromatiques ont lieu entre 650 et 900 cm^{-1} . Ainsi, les bandes caractéristiques choisies pour la détection des BTX se situent à 674 cm^{-1} pour le benzène, 692 et 727 cm^{-1} pour le toluène, 741 cm^{-1} pour l'ortho-xylène, 767 cm^{-1} pour le méta-xylène et 794 cm^{-1} pour le para-xylène. Dans la suite de ce chapitre, les courbes correspondant à ces différents pics seront légendées comme montré dans le Tableau 24.

Tableau 24 : Position des pics caractéristiques et légende correspondante pour chaque molécule de BTX

Molécule	Position des pics caractéristiques (cm^{-1})	Légende
Benzène (B)	674	
Toluène (T)	692 727	 
Ortho-Xylène (o-X)	741	
Méta-Xylène (m-X)	767	
Para-Xylène (p-X)	794	

Tableau 25 : Formule semi-développée, positions des bandes principales de vibration et attributions des molécules de benzène, toluène et des trois isomères du xylène

Molécule	Formule semi-développée	Positions des bandes de vibrations (cm ⁻¹)	Attributions
B		674 1037 1485 3010-3080	Déformation C-H en dehors du plan Déformation C-H dans le plan Elongation C-C aromatiques Elongation C-H aromatiques
T		692, 727 1037, 1086 1465, 1501, 1612 2880, 2932 3010-3080	Déformation C-H en dehors du plan Déformation C-H dans le plan Elongation C-C aromatiques Elongation C-H méthyles Elongation C-H aromatiques
o-X		741 1022, 1052, 1117 1380, 1470, 1495, 1608 2875, 2920, 2940, 2970 3010-3080	Déformation C-H en dehors du plan Déformation C-H dans le plan Elongation C-C aromatiques Elongation C-H méthyles Elongation C-H aromatiques
m-X		767 1022, 1052, 1117 1380, 1470, 1495, 1608 2875, 2920, 2940, 2970 3010-3080	Déformation C-H en dehors du plan Déformation C-H dans le plan Elongation C-C aromatiques Elongation C-H méthyles Elongation C-H aromatiques
p-X		794 1022, 1052, 1117 1380, 1470, 1495, 1608 2875, 2920, 2940, 2970 3010-3080	Déformation C-H en dehors du plan Déformation C-H dans le plan Elongation C-C aromatiques Elongation C-H méthyles Elongation C-H aromatiques

Il est important de noter que le méta-xylène possède également un pic d'absorption de moindre intensité à 690 cm⁻¹. Ainsi, lors des mesures impliquant des solutions contenant du toluène et du méta-xylène, le pic d'absorption visible à environ 692 cm⁻¹ comprendra les contributions de ces deux molécules. Nous l'identifierons dans ces cas-là comme un pic du toluène. L'intensité de la bande à chaque nombre d'onde dépend de la longueur de pénétration de l'onde évanescente, les intensités ont été calculées à l'aide de la relation suivante.

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

Cette relation, déjà donnée au chapitre précédent permet en effet de mettre en relation la longueur de pénétration de l'onde évanescente dp avec la longueur d'onde λ . Cette relation dépend également de l'indice de réfraction du milieu (polymère, solution ou atmosphère).

 Tableau 26 : Longueurs de pénétration de l'onde évanescente dans le PIB et l'E/Pco à 650 et 800 cm⁻¹

Polymère	dp à 650 cm ⁻¹ (μm)	dp à 800 cm ⁻¹ (μm)
PIB	3,08	2,95
EPco	2,51	2,40

Ainsi, la variation de la profondeur de pénétration dans la gamme de longueur d'onde qui nous intéresse est inférieure à 5 % pour le PIB comme pour l'E/Pco. Cette variation induira donc une fluctuation d'intensité entre chaque bande que nous considérerons négligeable. De ce fait, les intensités des bandes d'absorption présentées par la suite ne seront pas corrigées.

Dans cette étude, des solutions contenant des BTX à différentes concentrations ont été étudiées à l'aide de prismes ZnSe. Les concentrations allaient de 5 ppb à 40 ppm. Les solutions ont été préparées à partir de solutions mères où les BTX étaient solubilisées dans du méthanol [15, 21]. Les aires des pics ont ensuite été calculées à l'aide du logiciel Origin Pro. Pour des concentrations de 40 ppm à 250 ppb, les BTX ont été détectés simultanément et rapidement. La diffusion des BTX au sein du polymère est rapide ; dès que la solution a été en contact avec les films de PIB et d'E/Pco ($t = 0$ min), les BTX ont été détectés.

Les premières mesures ont été réalisées avec le PIB. En effet, ce polymère ayant été utilisé lors de précédents travaux, sa mise en solution et son dépôt par spin-coating étaient déjà maîtrisés. De plus, ses paramètres de dépôt étaient d'ores et déjà optimisés pour maximiser l'atténuation de l'absorption de l'eau tout en maintenant une vitesse de diffusion des molécules polluantes à travers le polymère compatible avec des analyses *in situ* [22]. La [Figure 87](#) montre les spectres d'absorption obtenus en faisant circuler des solutions de 250 ppb, 5 ppm et 40 ppm à la surface de prismes de ZnSe recouverts d'environ 5 μm de PIB à chaque fois. Une seule et même échelle a été utilisée pour montrer que la réponse obtenue en intensité est bien proportionnelle à la concentration des molécules à la surface.

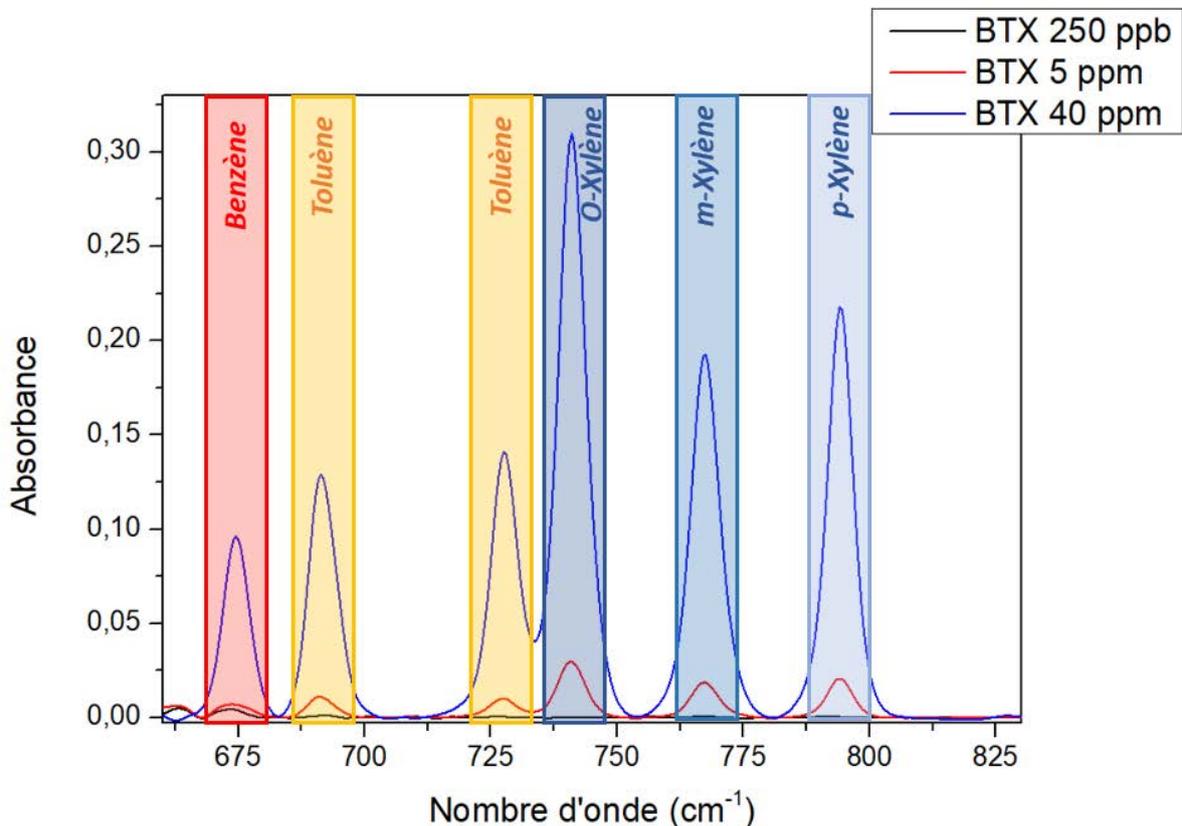


Figure 87 : Spectres d'absorption des BTX obtenus avec des solutions de concentrations de 250 ppb, 5 ppm et 40 ppm

Comme énoncé précédemment, le temps de réponse est proportionnel au coefficient de diffusion de la molécule au sein du polymère. Or, ce coefficient dépend lui-même de la taille de la molécule [23].

C'est la raison pour laquelle l'équilibre en concentration entre le polymère et la solution est atteint le plus rapidement pour le benzène, puis pour le toluène et en dernier pour les trois isomères du xylène qui sont des molécules de taille plus importante. L'aire des pics d'absorption des différentes molécules de BTX a été calculée pour différents temps au cours de la mesure. La *Figure 88* montre l'évolution de l'aire des pics d'absorption de ces molécules au cours du temps. La solution utilisée était constituée d'un mélange de BTX à 5 ppm chaque et le prisme de ZnSe était recouvert de 5,0 μm de PIB.

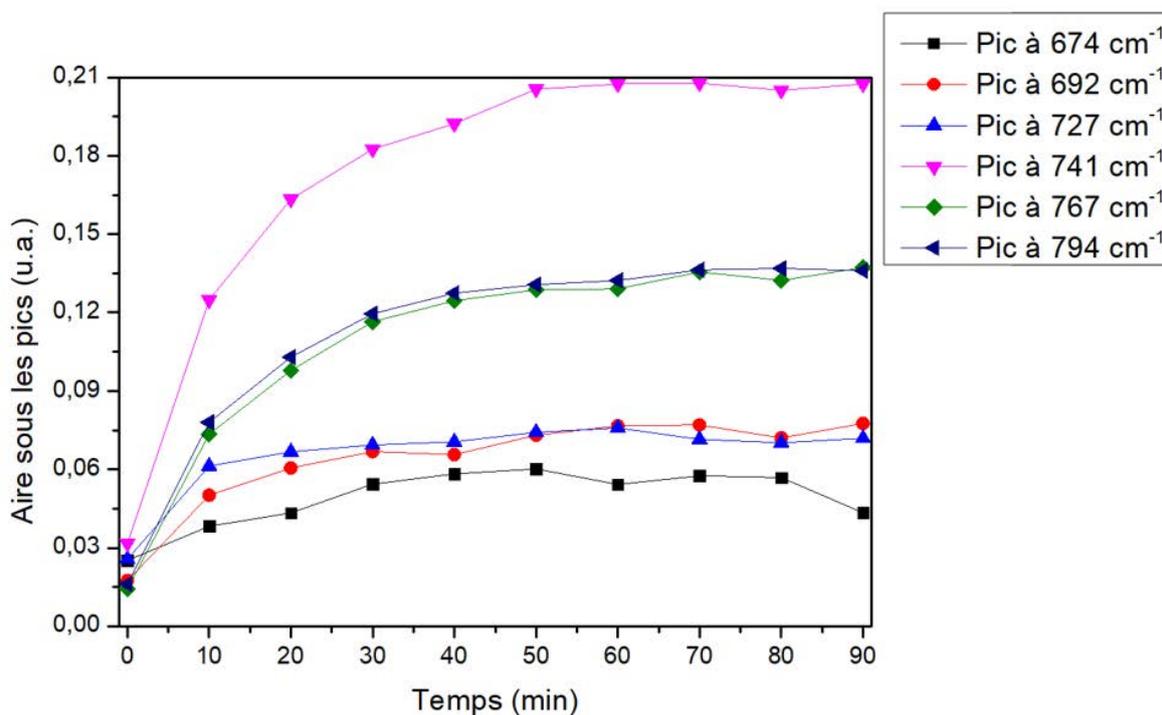


Figure 88 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX (5ppm chaque) en fonction du temps de circulation de la solution polluante

Lorsque l'équilibre en concentration entre le polymère et la solution est établi, les pics peuvent ainsi être classés en fonction de leur aire. Par ordre croissant, le pic de benzène vient en premier, suivi des deux pics du toluène puis des pics de méta-xylène et de paraxylène et enfin du pic d'ortho-xylène. Néanmoins, il a été énoncé que le méta-xylène possède un pic d'absorption à 690 cm^{-1} qui se confond avec celui du toluène à environ 692 cm^{-1} . Pour déterminer la contribution du pic du méta-xylène dans la mesure de l'aire du pic à 692 cm^{-1} , des solutions contenant les molécules de BTX séparées ont été préparées.

Ainsi, trois mesures de 90 min chaque ont été effectuées avec trois solutions différentes réalisées dans de l'eau distillée. L'une en mettant en circulation une solution de benzène à 5 ppm, une autre avec une solution de toluène à 5 ppm et la dernière avec une solution contenant les trois isomères du xylène à 5 ppm chaque. Les aires des pics d'absorption obtenus avec ces trois expériences sont regroupées sur la *Figure 89*.

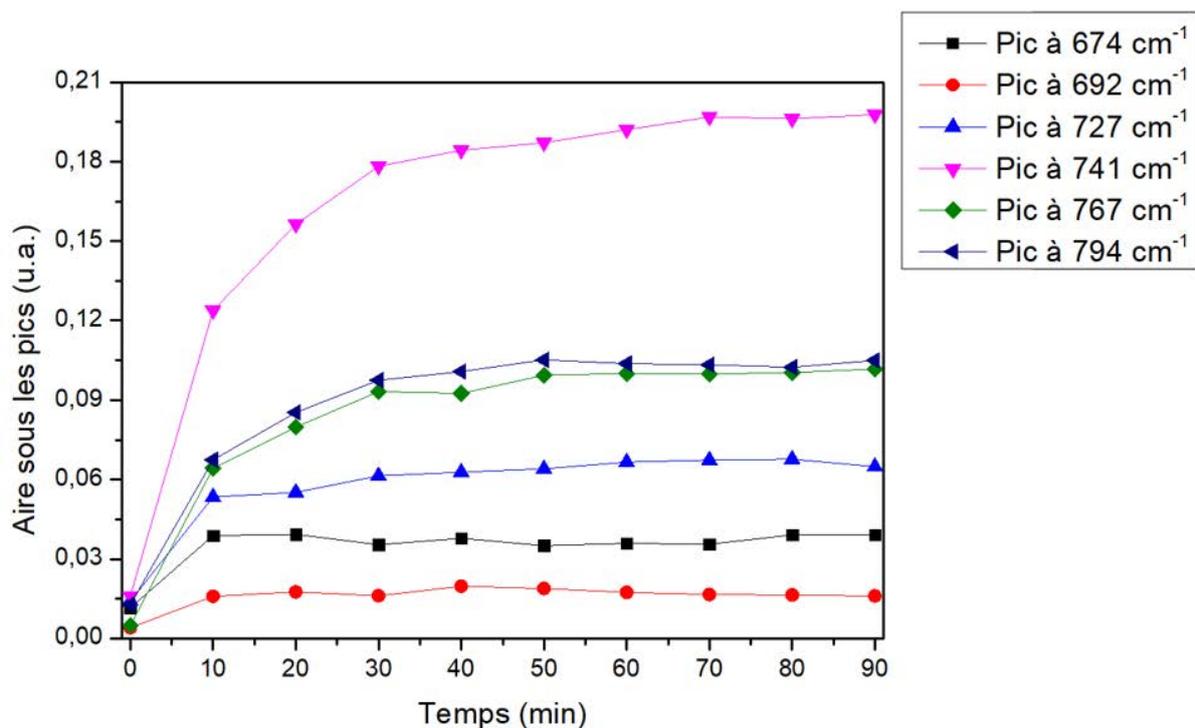


Figure 89 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR du benzène, du toluène et des trois isomères du xylène (5ppm chaque) en fonction du temps de circulation des solutions polluantes

Il est à noter que la mesure de l'aire sous le pic de toluène à 692 cm⁻¹ ne donne plus le même résultat lorsque le toluène est mis en solution seul. En effet, si dans le mélange cette aire s'élevait à environ 0,065 en unité arbitraire à l'équilibre, elle n'est plus que d'environ 0,015 dans la solution de toluène pur. Ainsi, il a été démontré qu'il y avait bien une contribution du méta-xylène et que cette dernière était importante (environ 75%). Néanmoins, il semblerait que la solution contenant le mélange de BTX était légèrement plus concentrée que les solutions contenant les BTX séparément. Ainsi, la contribution du méta-xylène doit être inférieure à 75 %. Elle n'en reste pas moins non négligeable et sera à prendre en compte pour les analyses quantitatives. Pour simplifier les analyses qualitatives par contre, les deux contributions ne seront pas différenciées et le pic sera attribué au toluène car son second pic caractéristique se chevauche avec celui de l'ortho-xylène alors que le second pic du méta-xylène est bien distinct des autres. Ainsi, il est plus intéressant d'avoir deux jeux de données sur le toluène que sur le méta-xylène.

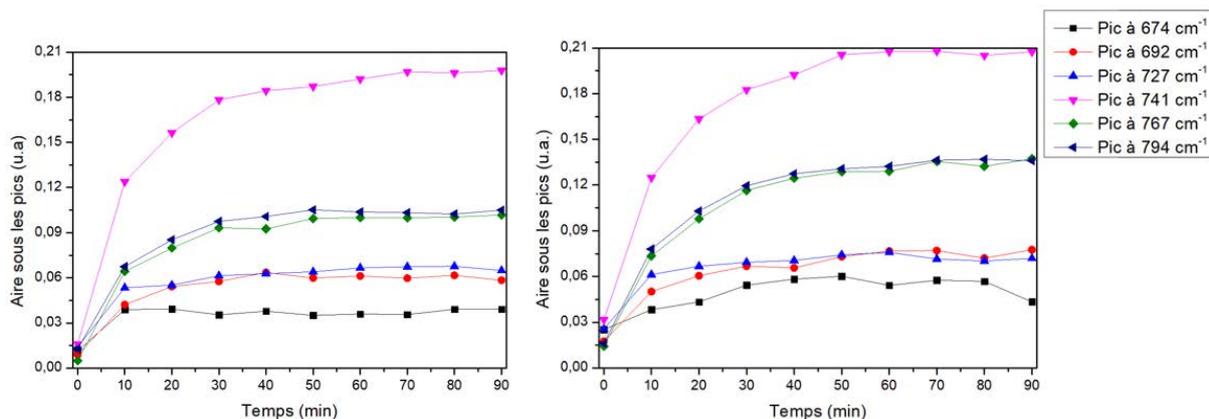


Figure 90 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX obtenus avec des solutions du benzène, du toluène et les trois isomères du xylène séparément (à gauche) et une solution contenant les BTX mélangés (à droite)

Il n'y a pas d'autre contribution significative puisque lorsque les contributions des pics de toluène et de méta-xylène obtenues séparément sont additionnées, le résultat correspond bien à celui obtenu avec une solution contenant les BTX mélangés à la même concentration (*Figure 90*).

Les aires sous les pics de BTX ont été mesurées avec des mélanges de BTX à différentes concentrations. Le classement des pics reste inchangé pour chacune de ces concentrations comme montré sur la *Figure 91*.

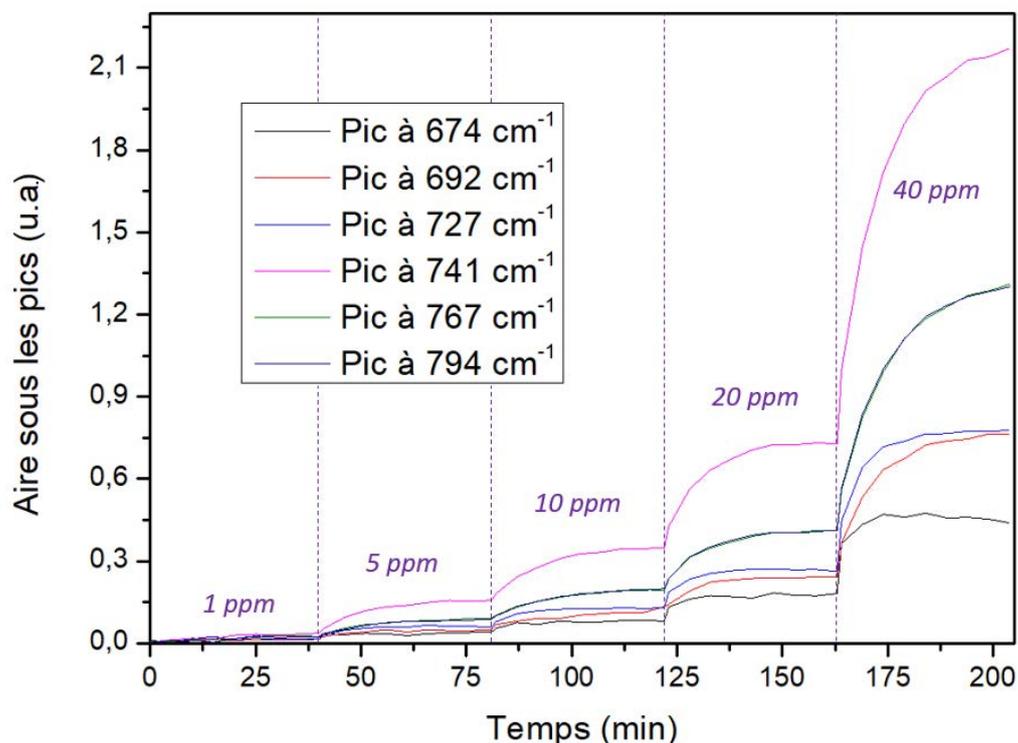


Figure 91 : Evolution de l'aire des pics d'absorption IR des BTX (5 ppm chaque) en fonction du temps de circulation de la solution polluante pour différentes concentrations

Il est évident que le signal d'absorbance résultant de l'extraction des BTX du polymère est proportionnel à la concentration, ce qui est en accord avec la loi de Beer-Lambert ainsi qu'avec la théorie de la micro extraction en phase solide [24].

2.1.1 Comparaison des résultats : PIB (spin-coating) / E/Pco (spin-coating)

Des études ont ensuite été menées avec le copolymère d'éthylène et de propylène. En effet, comme énoncé précédemment, ce polymère présente théoriquement des propriétés intéressantes pour une utilisation en fonctionnalisation de surface. Néanmoins, sa mise en solution et son dépôt ayant été plus délicats que pour le PIB, un nombre moins important d'expérience a été réalisé avec ce polymère.

Pour comparer ces deux polymères en termes d'efficacité de détection, il a été tenté de faire des dépôts d'épaisseur similaire de ces deux polymères dans le but de réaliser des expériences quasi-identiques. Malheureusement, si les épaisseurs déposées sont proches elles ne sont pas équivalentes. Néanmoins, des films épais et minces de PIB et d'E/Pco ont pu être déposés. Ainsi, si les épaisseurs ne sont pas parfaitement identiques, une comparaison qualitative est tout de même possible.

La *Figure 92* représente les pics d'absorption des BTX obtenus avec des solutions à 5 ppm chaque dans de l'eau distillée et deux prismes recouverts de 5,0 μm de PIB et de 7,2 μm d'E/Pco respectivement. Les dépôts ont été déposés par spin-coating avec des solutions de xylène à 10 % (w/v) de PIB et environ 2,3 % d'E/Pco. La solution d'E/Pco utilisée avait été stockée dans un tube de polypropylène. Dans les deux cas, les pics caractéristiques des BTX sont facilement distinguables. La détection est moins efficace avec l'E/Pco. Cela pouvant être dû à l'épaisseur légèrement supérieure du dépôt d'E/Pco, il a été décidé de réaliser des dépôts plus fins de ces deux polymères. En effet, la détection peut être moins efficace car des molécules polluantes se trouvent trop éloignées de la surface au sein du polymère et ne sont donc pas sondées par l'onde évanescente. De plus, nous avons vu précédemment que l'onde évanescente pénètre moins profondément dans l'E/Pco que dans le PIB (d'environ 20 %) ce qui pourrait également expliquer cette différence d'efficacité de la détection.

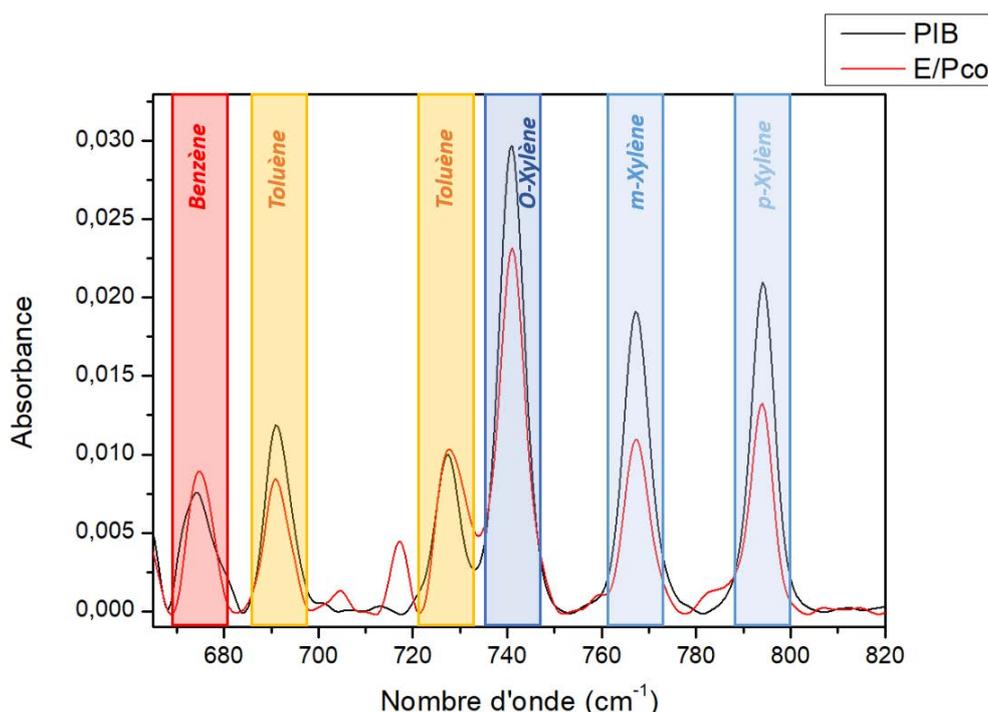


Figure 92 : Spectres d'absorption des BTX en solution à 5 ppm obtenus avec des prismes recouverts de 5,0 μm de PIB (en noir) et de 7,2 μm d'E/Pco (en rouge)

La *Figure 93* représente les pics d'absorption des BTX obtenus de la même façon mais en utilisant cette fois-ci des prismes recouverts de dépôts plus fins. Le dépôt de PIB est d'environ 2,5 μm et celui d'E/Pco d'environ 1,5 μm .

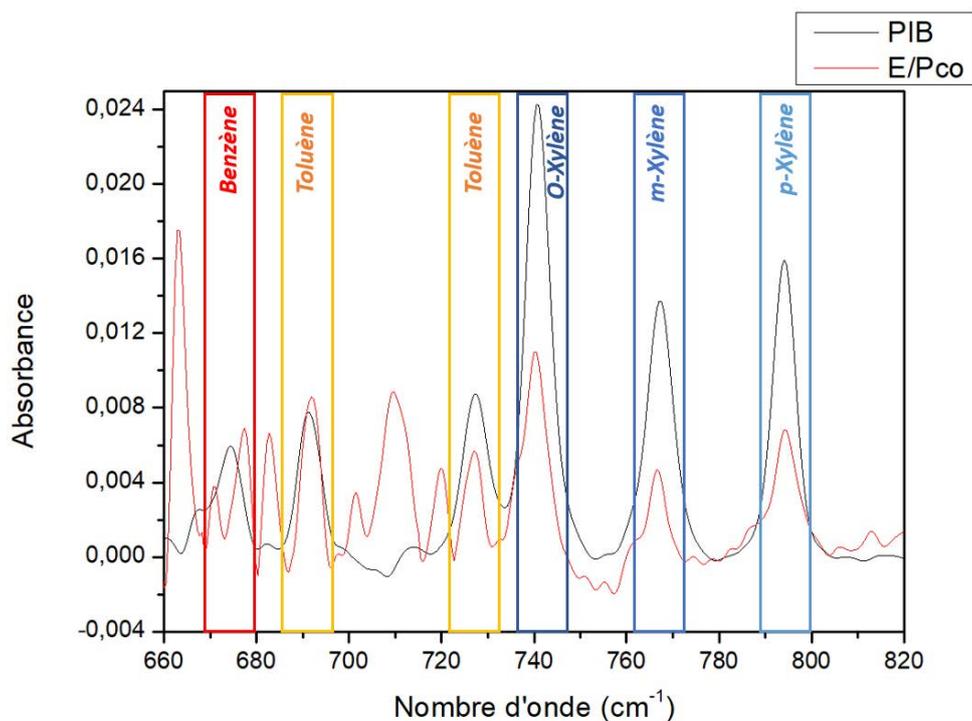


Figure 93 : Spectres d'absorption des BTX en solution à 5 ppm obtenus avec des prismes recouverts de 2,5 μm de PIB (en noir) et d'1,5 μm d'E/Pco (en rouge)

Cette fois-ci à nouveau la détection est moins efficace avec l'E/Pco. Le pic de benzène n'est ici plus détectable et la mesure des aires est plus fluctuante au cours du temps. Les Figure 94 et Figure 95 et montrent les aires mesurées en fonction du temps obtenues avec les dépôts à 7,2 μm et 1,5 μm respectivement.

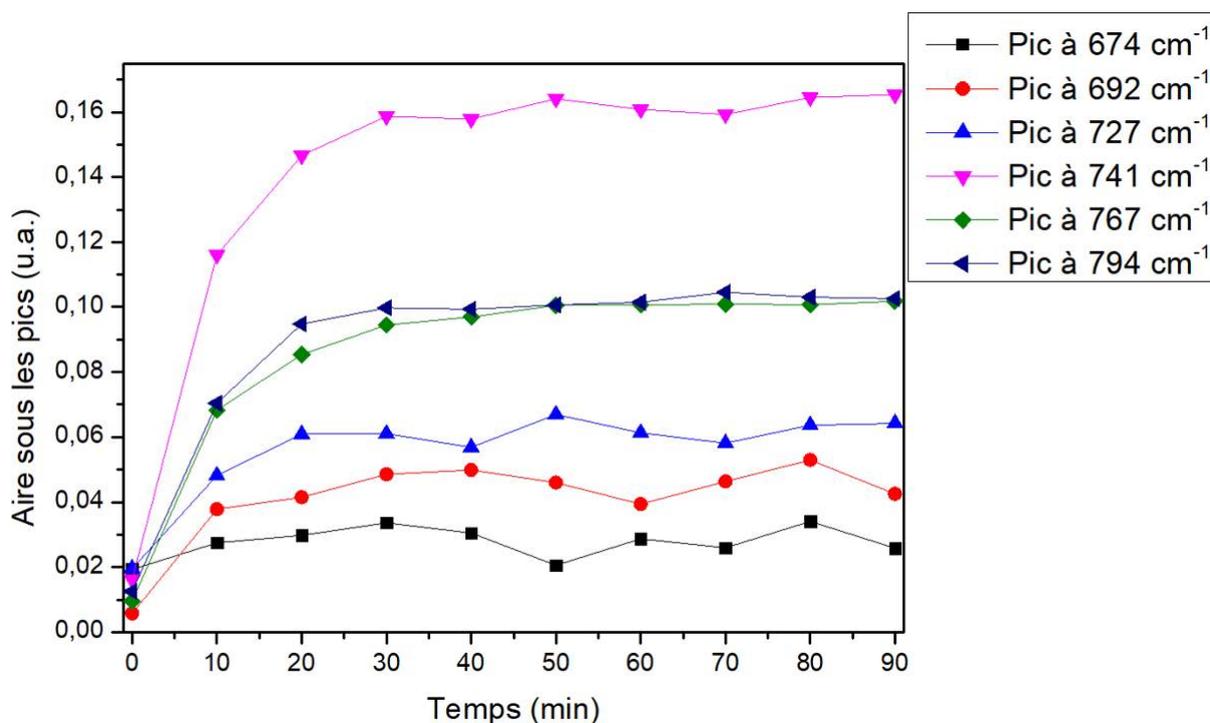


Figure 94 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenu avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 7 μm d'E/Pco

Bien qu'avec des aires légèrement inférieures, ce graphe présente la même allure que celui obtenu avec un dépôt d'environ 5 μm de PIB.

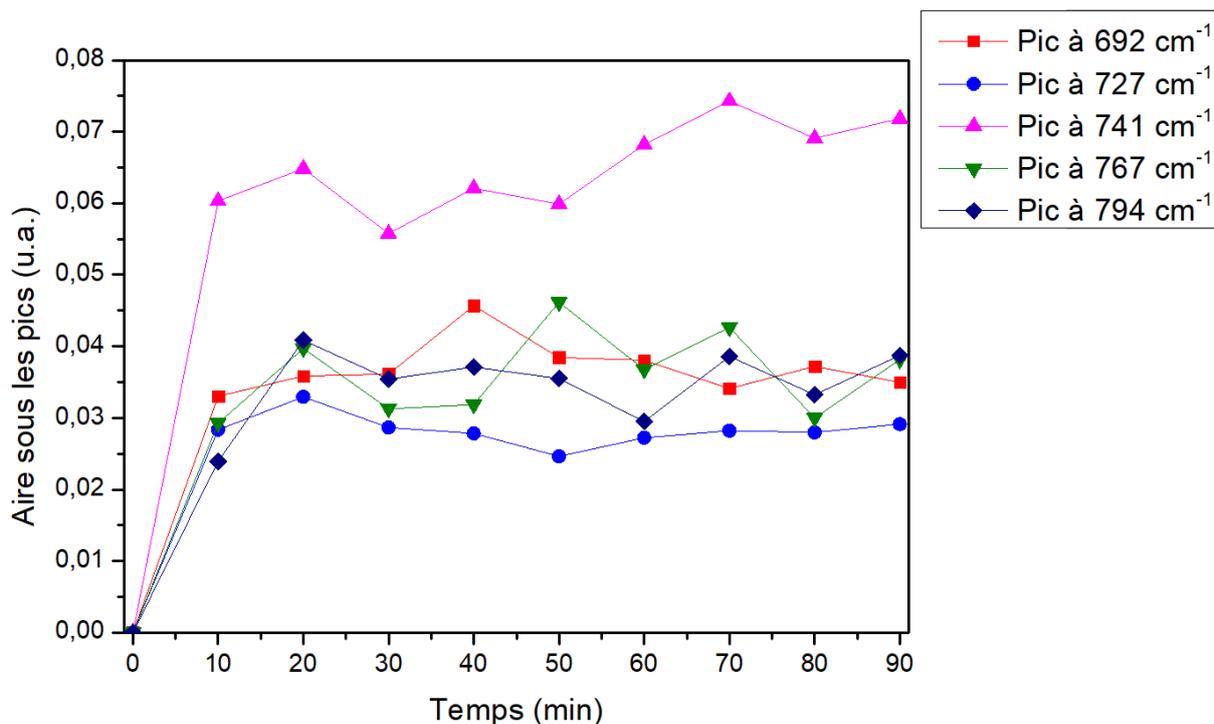


Figure 95 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenus avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 1,5 μm d'E/Pco

Avec le dépôt d'environ 1,5 μm d'E/Pco, le pic d'ortho-xylène à 741 cm^{-1} possède toujours une aire nettement supérieure à celle des autres mais les aires de ces derniers sont désormais toutes rangées dans la même gamme de valeurs.

2.1.2 Comparaison des résultats : E/Pco (spin-coating) / E/Pco (drop-coating)

Bien que les dépôts par drop-coating soient moins homogènes que ceux réalisés par spin-coating, des dépôts d'E/Pco ont également été réalisés avec cette technique. En effet, les solutions d'E/Pco étant moins visqueuses que celles du PIB, il est difficile d'obtenir des dépôts d'environ 5 μm avec cette technique. Cela a été possible avec la solution conservée dans un tube de polypropylène mais l'obtention de cette solution plus visqueuse était fortuite et non maîtrisée donc difficilement répétable. Du fait de sa viscosité faible, l'E/Pco est d'ailleurs généralement déposé par drop coating dans la littérature [20, 25, 26]. Des dépôts d'environ 5 μm ont été réalisés ainsi qu'un dépôt de 7,3 μm pour comparer les résultats obtenus avec des dépôts de même épaisseur réalisés par drop-coating et spin-coating. Un dépôt épais (21,5 μm) a également été effectué pour étudier la réponse de l'E/Pco, on s'attend à ce que la sensibilité diminue et le temps de réponse augmente.

La Figure 96 compare les spectres d'absorption des BTX, à 5 ppm chaque, obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de dépôts de 7,2 μm d'E/Pco déposé par spin-coating (solution de viscosité plus importante) et de 7,3 μm d'E/Pco déposé par drop-coating.

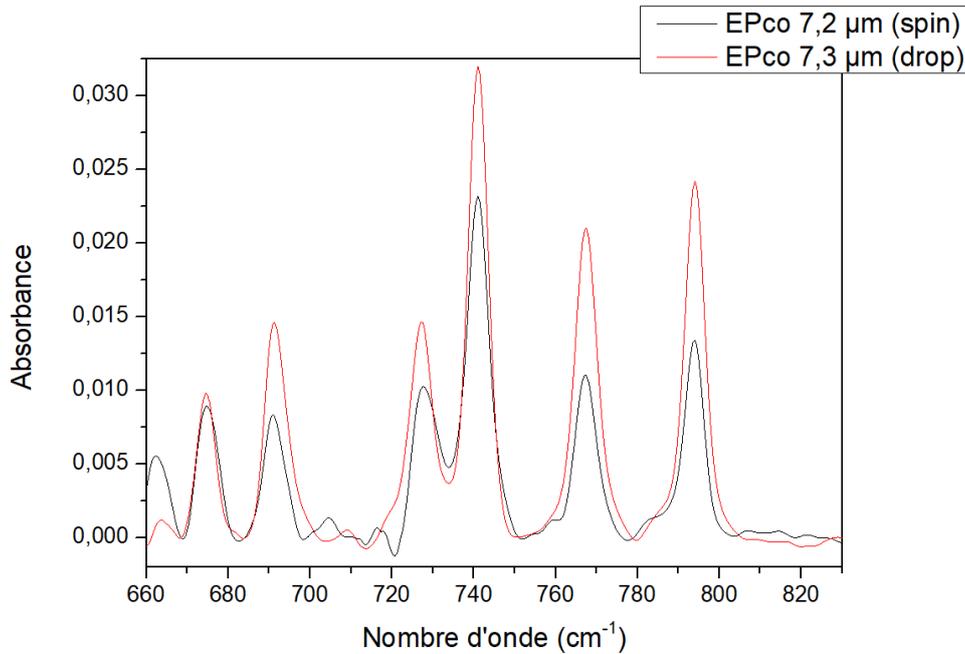


Figure 96 : Spectres d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts d'environ 7 µm d'E/Pco déposé par spin-coating (en noir) et par drop-coating (en rouge)

Contre toute attente, les résultats obtenus avec le dépôt effectué par drop-coating sont meilleurs que ceux obtenus par spin-coating. Cette différence pourrait être due à une solution moins homogène. En effet, si la viscosité de la solution a augmenté car une partie du solvant s'est évaporée, une partie du polymère a pu se solidifier à nouveau.

2.1.3 Comparaison des résultats : PIB (spin-coating) / E/Pco (drop-coating)

Ainsi, une nouvelle comparaison PIB/EPco a été effectuée, en déposant cette fois-ci l'E/Pco par drop-coating. La Figure 97 présente les spectres d'absorption des BTX, à 5 ppm chaque, obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts d'environ 5 µm de PIB et d'E/Pco respectivement.

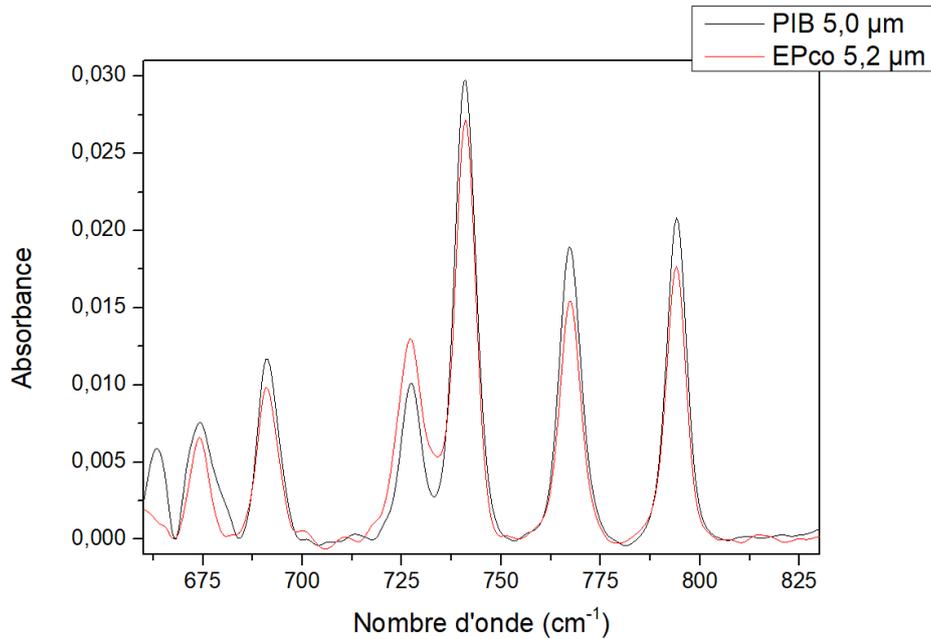


Figure 97 : Spectres d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de 5,0 µm de PIB (en noir) et de 5,2 µm d'E/Pco (en rouge)

La détection est légèrement moins efficace avec l'E/Pco par rapport au PIB. Le fait, que seul le pic à 727 cm⁻¹ est une intensité supérieure avec l'E/Pco peut-être expliqué par le traitement des données. En effet, l'E/Pco présente un pic d'absorption à environ 720 cm⁻¹, qui, s'il ne se superpose totalement avec aucun des pics des BTX, vient perturber la mesure du pic situé à 727 cm⁻¹. Les spectres sont donc corrigés à l'aide du spectre de l'eau. Cette manipulation peut engendrer de légères modifications sur la mesure du pic à 727 cm⁻¹. Les aires des pics calculées au cours ces deux expériences sont montrées Figure 98.

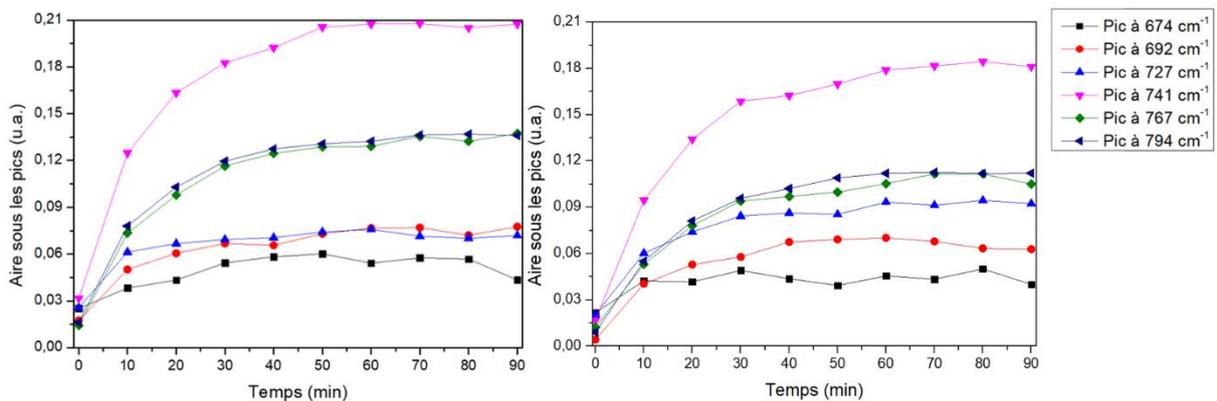


Figure 98 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de 5,0 µm de PIB (à gauche) et 5,2 µm d'E/Pco (à droite)

Ces résultats démontrent à nouveau que la sensibilité est légèrement supérieure avec le PIB par rapport à l'E/Pco.

Enfin, la Figure 99 montre les aires sous les pics de BTX obtenues lors d'une mesure ATR avec le dépôt d'E/Pco de 21,5 µm comparées à celles obtenues avec le dépôt de 5,2 µm. Ces deux films ayant été déposés par drop-coating.

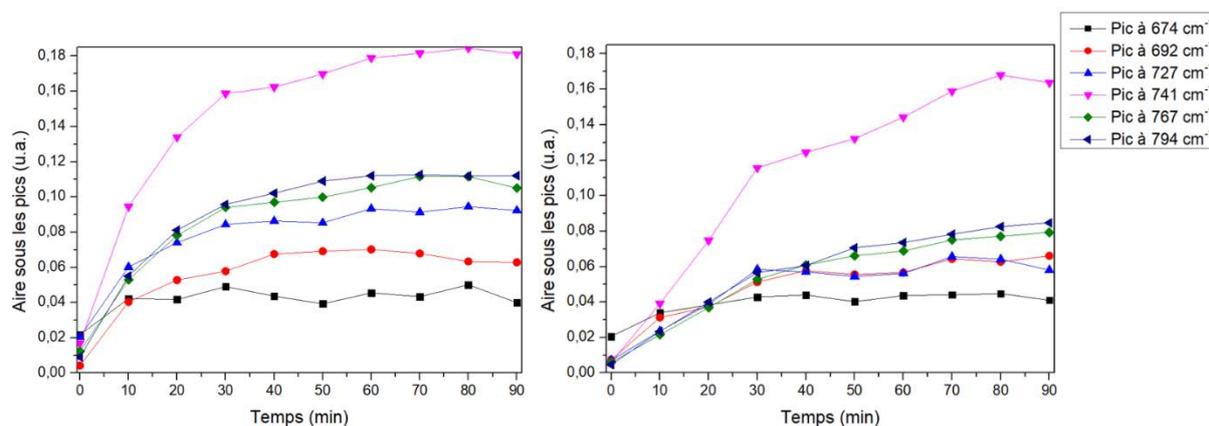


Figure 99 : Aires des pics d'absorption des BTX obtenus avec des prismes de ZnSe recouverts de 5,2 μm (à gauche) et 21,5 μm (à droite) d'E/Pco

La Figure 99 montre un temps de réponse plus long pour toutes les molécules de BTX analysées, même si cette augmentation est plus faible pour le benzène. Une légère diminution de la sensibilité est également observable, excepté cette fois encore pour le benzène. Cette évolution est logique compte tenu du fait que le deuxième dépôt est très épais.

2.2 Tests de régénéralité

Un des objectifs de ces travaux de doctorat étant la conception d'un capteur *in situ* de détection des molécules en environnement aquatique, la possibilité de régénérer le polymère déposé en surface est primordiale. En effet, il est difficilement envisageable de devoir nettoyer le transducteur et de procéder à un nouveau dépôt de polymère après chaque mesure. Pour vérifier la capacité de régénéralité du polymère, différentes expériences ont été menées avec des dépôts de PIB d'épaisseurs comprises entre 4 et 5 μm . Premièrement, la désorption du benzène, du toluène et des trois isomères du xylène a été observée pour définir les conditions de la régénéralité. Les résultats obtenus sont visibles sur les Figure 100, Figure 101 et Figure 102.

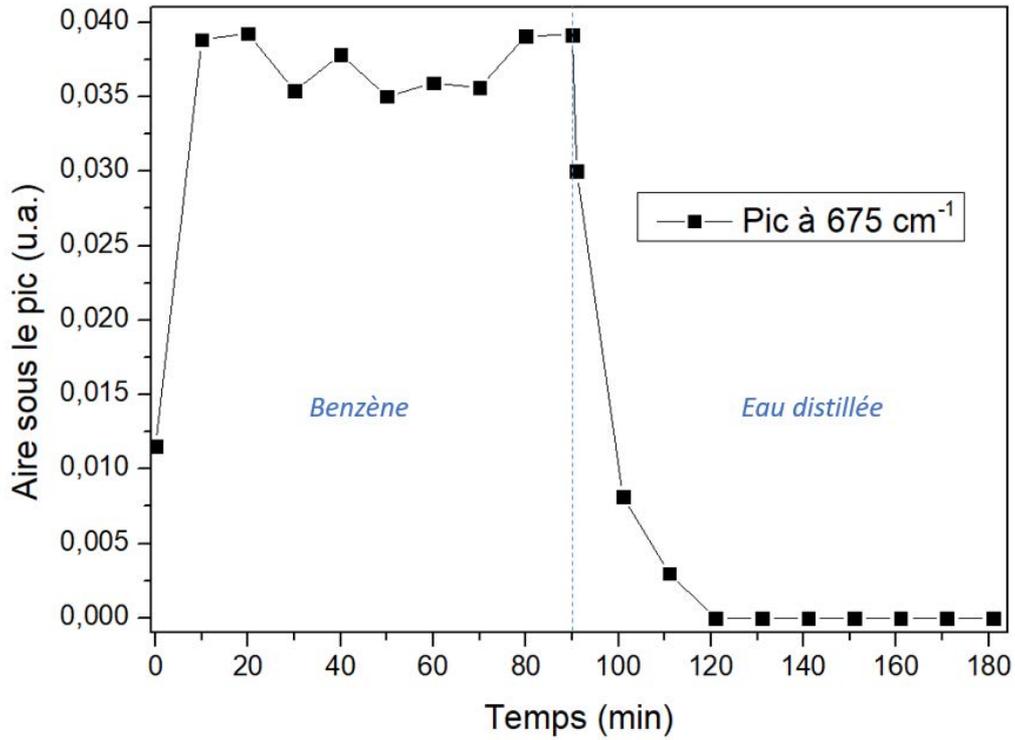


Figure 100 : Courbe d'adsorption/désorption du benzène

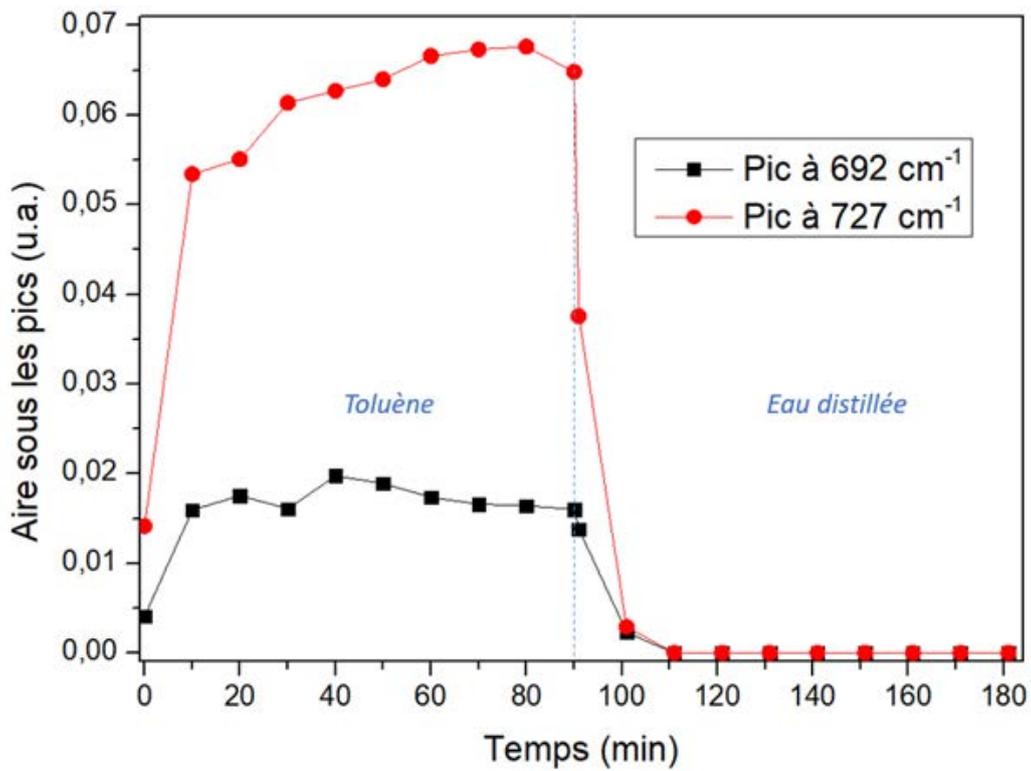


Figure 101 : Courbe d'adsorption/désorption du toluène

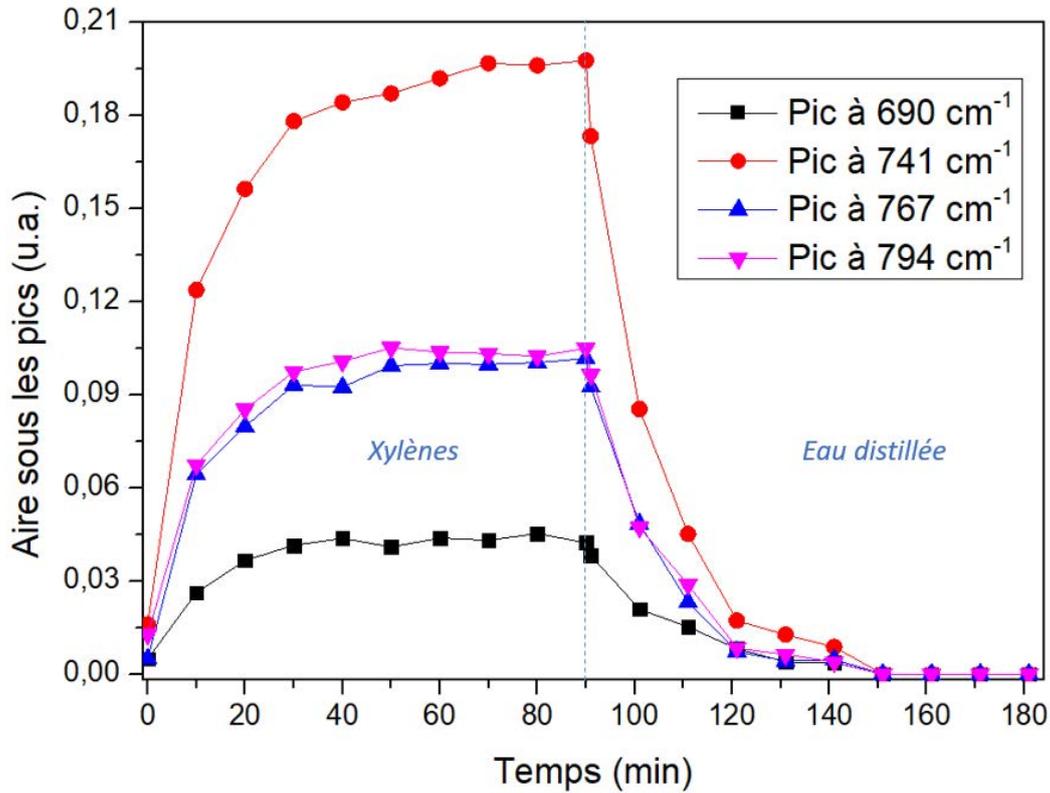


Figure 102 : Courbe d'adsorption/désorption des trois isomères du xylène

De la même façon que l'équilibre en concentration entre solution et polymère s'atteint plus rapidement pour les petites molécules, la désorption est logiquement elle aussi plus rapide. En effet, le coefficient de diffusion est plus important pour les molécules de faible dimension donc ces dernières migrent avec une plus grande célérité au sein du polymère. La Figure 103 regroupe les courbes d'absorption/désorption des différentes molécules de BTX sur un même graphe.

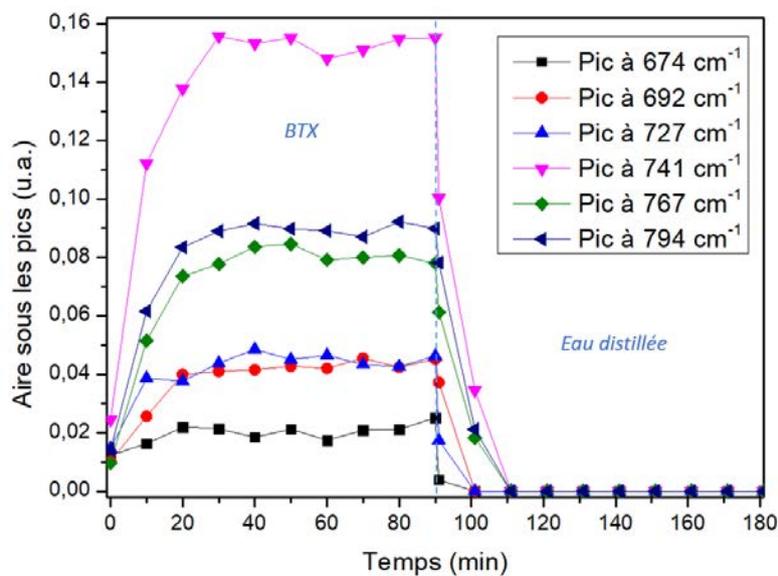


Figure 103 : Courbe d'adsorption/désorption des BTX

Ensuite, une expérience faisant intervenir alternativement une solution de BTX à 5 ppm chaque et une solution d'eau distillée a été conduite pour estimer l'altération éventuelle du capteur au fil des régénérations.

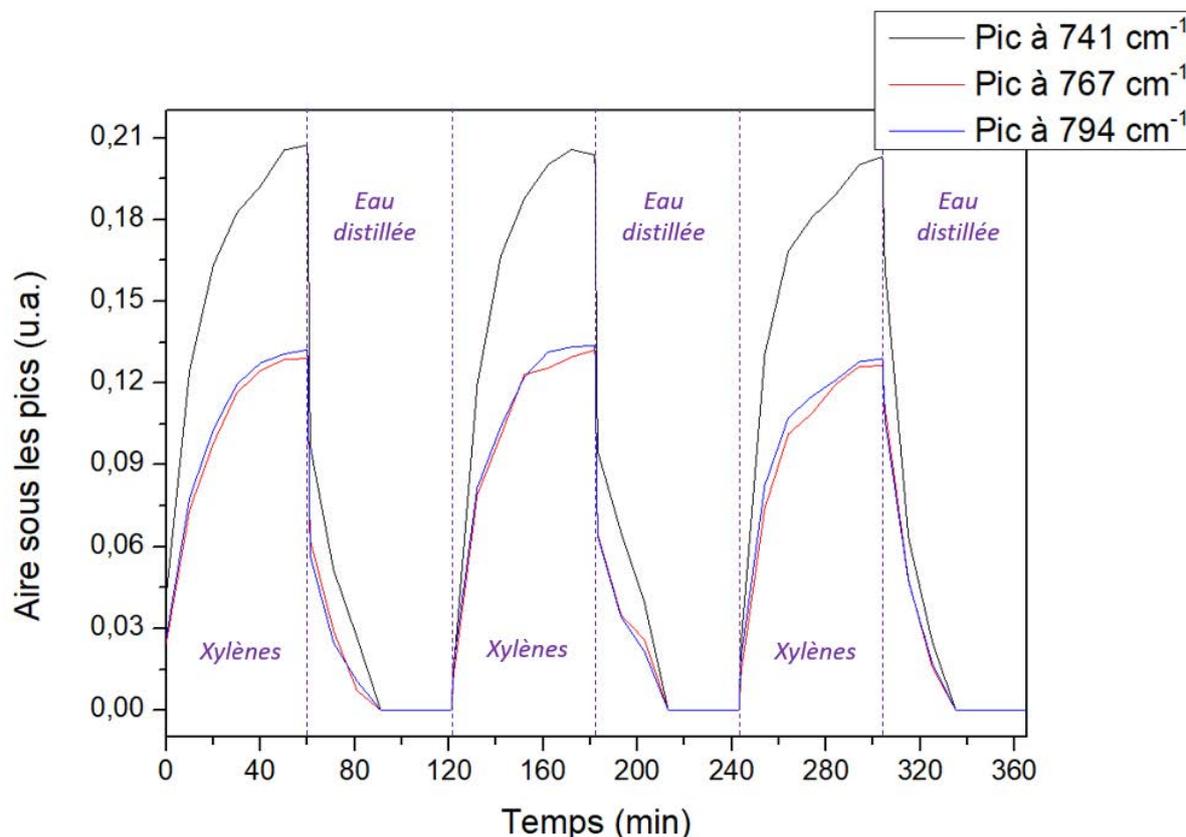


Figure 104 : Pics d'absorption des trois isomères du xylène obtenus après la circulation de solutions de xylènes à 5 ppm chaque et d'eau distillée alternativement

Pour plus de lisibilité, ne sont représentés sur la Figure 104 que les pics d'absorption des trois isomères du xylène. Néanmoins, la mesure a été effectuée sur les cinq molécules d'intérêt. Ainsi, la possibilité d'utiliser le capteur trois fois sans pertes d'efficacité a pu être vérifiée. Le Tableau 27 regroupe les temps nécessaires pour régénérer entièrement le capteur ainsi que les temps nécessaires à la diminution de 90 % de la valeur d'absorption (t_{100} et t_{90}) pour chaque molécule de BTX.

Tableau 27 : Temps de régénération du polymère pour les différentes molécules de BTX

Molécule	B	T	o-X	m-X	p-X
t_{100} (min)	< 2	< 10	≈ 30	≈ 30	≈ 30
t_{90} (min)	< 10	< 20	< 40	< 40	< 40

2.3 Tests de mise en compétitivité

La méthode de détection par spectroscopie ATR-FTIR permet de détecter simultanément différentes molécules. Cependant pour interpréter avec justesse les résultats il nous faut s'assurer qu'il n'y a pas de compétition entre ces molécules. Par exemple, si les molécules de plus petite taille ne peuvent prendre place au sein du polymère car les molécules de taille plus importante les y délogent, cela fausse l'interprétation du résultat obtenu. Ainsi, dans notre cas, les molécules de xylène pourraient prendre la place des molécules de benzène par exemple. Il pourrait aussi être envisagé qu'une

séquence molécule A puis molécules B n'ait pas la même réponse spectrale que la séquence molécules B puis molécules A. Pour évaluer la prédominance potentielle de molécules par rapport à d'autres, des expériences de mise en compétition ont été réalisées. La première expérience a consisté à faire circuler en premier une solution de benzène à 5 ppm, puis une solution de benzène et toluène à 5 ppm chaque et enfin une solution de benzène, toluène et des trois isomères du xylène également à 5 ppm chaque. Le but de cette expérience étant de voir si les molécules plus grandes prenaient la place des molécules plus petites au sein du polymère. Les trois solutions ont circulé successivement à la surface du même prisme recouvert de PIB pendant 60 min chaque. Les aires des pics obtenues ont été mesurées et sont représentées en fonction du temps sur la [Figure 105](#).

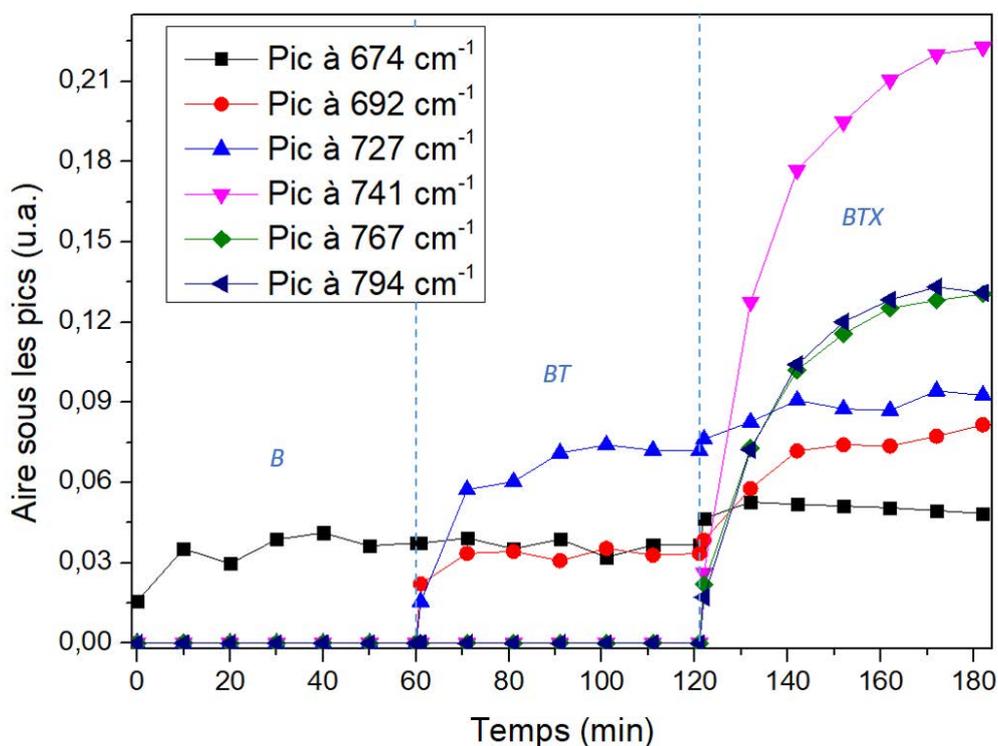


Figure 105 : Aires des pics de benzène, toluène et des trois isomères de xylène obtenues lors de la mise en compétition de ces molécules

Il apparaît alors que l'aire du pic de benzène est quasiment constante sur toute la durée de l'expérience. De même que l'aire du pic à 727 cm^{-1} entre la deuxième et la troisième solution (ajout des xylènes). La légère augmentation de l'aire de ces deux pics peut être due à une légère différence de concentrations entre les solutions 1 et 2. La franche augmentation de l'aire du pic situé à 692 cm^{-1} est quant à elle due à la contribution du méta-xylène. Nous avons alors réalisé à nouveau l'expérience mais en changeant l'ordre d'apparition des molécules à la surface du prisme pour vérifier que le polymère n'a pas de préférence pour l'une de ces molécules. Ainsi, au cours de la seconde expérience, une solution de toluène à 5 ppm a premièrement circulé, suivie d'une solution de toluène et de benzène à 5 ppm chaque et pour finir c'est à nouveau une solution avec les cinq molécules au complet à 5 ppm chaque qui a circulé à la surface du polymère. La troisième expérience quant à elle, a mis en jeu successivement une solution des trois isomères du xylène, une solution de ces trois isomères et du toluène puis une solution des cinq molécules d'intérêt. Toutes les concentrations étant de 5 ppm pour chaque molécule. Les résultats de ces expériences sont présentés en [Figure 106](#) et [Figure 107](#).

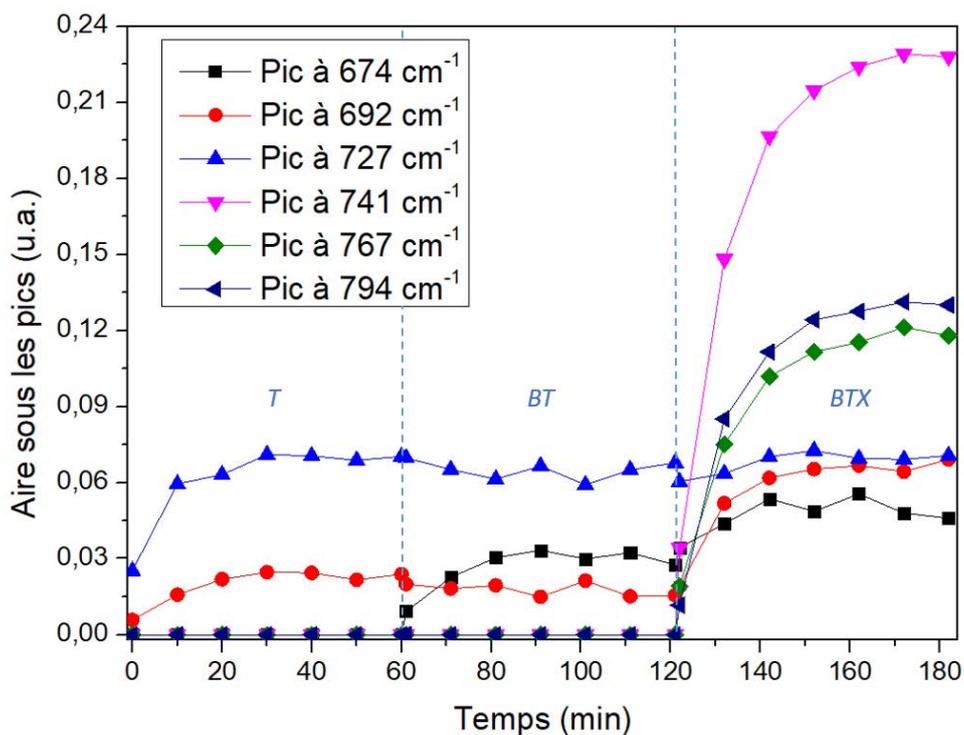


Figure 106 : Aires des pics de toluène, de benzène et des trois isomères de xylène obtenues lors de la mise en compétition de ces molécules

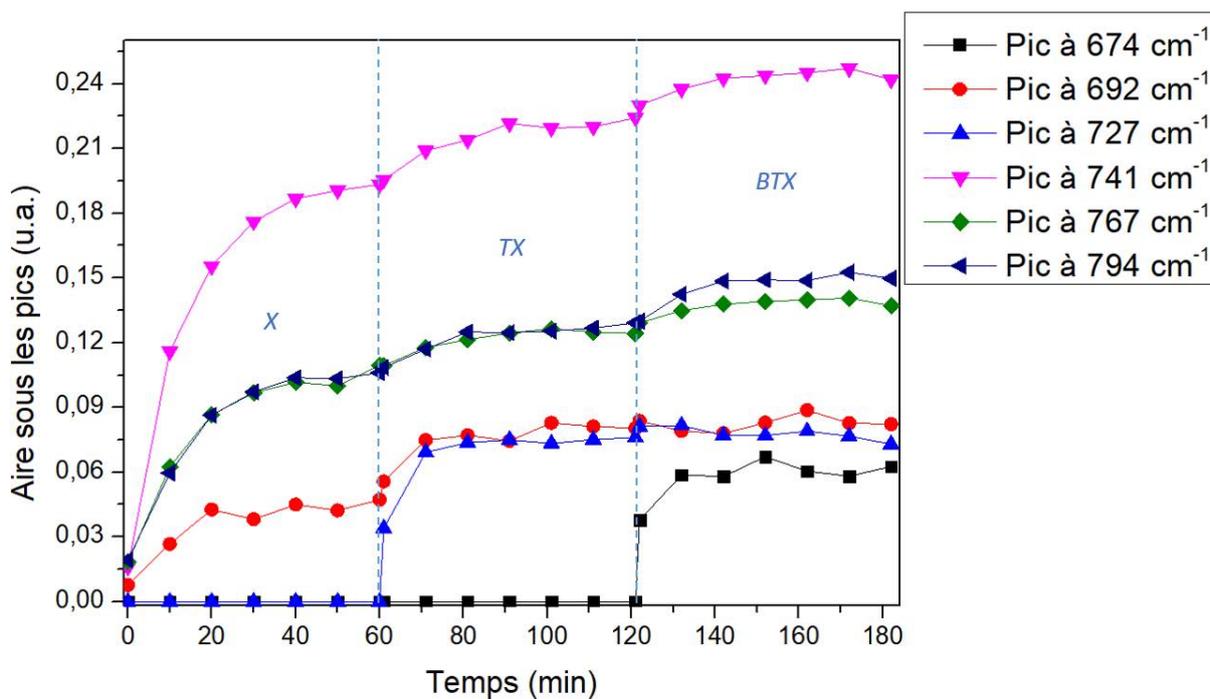


Figure 107 : Aires des pics des trois isomères de xylène, du toluène et du benzène obtenues lors de la mise en compétition de ces molécules

Ces expériences ne révèlent aucune compétition significative entre ces différentes molécules d'hydrocarbures volatiles. En effet, les pics des unes ne sont pas impactés par l'ajout des autres, les aires des pics correspondant aux premières molécules mises en circulation sont quasiment constantes au cours de l'expérience et ce quel que soit l'ordre de passage des molécules.

3. Détection dans des milieux plus complexes

Les capteurs basés sur la spectroscopie de réflexion totale atténuée dans l'infrarouge moyen (MIR-ATR) est une méthode bien établie pour détecter et discriminer de nombreux types différents d'hydrocarbures. Un composant important du capteur est la membrane polymère qui est appliquée sur l'élément de réflexion interne transparent dans le MIR. Or, la nature du milieu d'analyse a un impact sur la diffusion des molécules au sein du polymère et donc sur la sensibilité du capteur. Ainsi, nous allons nous intéresser maintenant à la détection des BTX dans des milieux plus complexes que l'eau distillée.

3.1 Solutions d'eau de Mer filtrée

Des travaux récents ont révélé que les capteurs MIR-ATR sont capables d'identifier et de quantifier différents hydrocarbures aromatiques dans l'eau pure [20] et l'eau saline [27]. Les études ont révélé que la quantité de matière organique naturellement présente dans l'eau a un effet important sur la réponse du capteur [28]. Un certain nombre d'études ont montré également que les coefficients de partage eau-polymère des hydrocarbures et des composés organiques hydrophobes dépendent de divers facteurs tels que la composition du solvant [29, 30], la salinité [31] et la température [31, 32]. De précédentes études ont montré que la réponse d'un capteur MIR-ATR revêtu d'un film d'E/Pco n'était pas affectée par les variations de salinité pendant la détection des hydrocarbures chlorés dans l'eau de mer [21]. Cependant, des travaux récents utilisant un film de polymère similaire ont révélé des différences d'intensité significatives dans les spectres IR de divers hydrocarbures aromatiques lorsqu'ils sont exposés à de l'eau de mer comprenant un mélange d'hydrocarbures dissous [26]. D'autres équipes ont également observé un signal d'absorption d'hydrocarbures plus élevé avec une salinité accrue et l'ont attribué à une réduction de la solubilité des hydrocarbures dans l'eau ainsi qu'à un procédé d'enrichissement des polymères plus favorable [33, 34]. Le coefficient de partage étant déterminé en eau pure, sa valeur doit logiquement augmenter dans un milieu plus polaire pour une molécule hydrophobe. De récents travaux ont montré que la sensibilité du capteur MIR-ATR est plus élevée dans une solution saline comprenant différents sels par rapport à une solution d'eau distillée [35]. La différence de sensibilité avec la salinité est compatible avec les variations du coefficient de partage eau-polymère et suggère qu'une quantification fiable des hydrocarbures peut être obtenue dans des échantillons environnementaux réels à condition que le capteur soit étalonné à l'aide de solutions étalons appropriées et corrigé en fonction de la matrice. Aux faibles concentrations, la différence d'intensité de l'absorbance devient négligeable ce qui est en accord avec les observations qui ont montré que la salinité n'a pas d'effet sur la réponse du capteur [21].

Les futurs capteurs étant destinés notamment à une utilisation en milieu marin, des études ont été réalisées pour s'assurer que les constituants de matrices salines ne nuisent pas à la détection des molécules et déterminer si la sensibilité est meilleure, dans notre cas, en milieu marin. Ainsi, de l'eau de mer provenant de la station Ifremer d'Argenton a été filtrée à l'aide de filtres de 0,2 μm et utilisée pour la synthèse des solutions de BTX. La filtration a pour objectif d'éliminer les bactéries naturellement présentes dans le milieu. Ces dernières pourraient en effet réduire la teneur en hydrocarbures en les consommant.

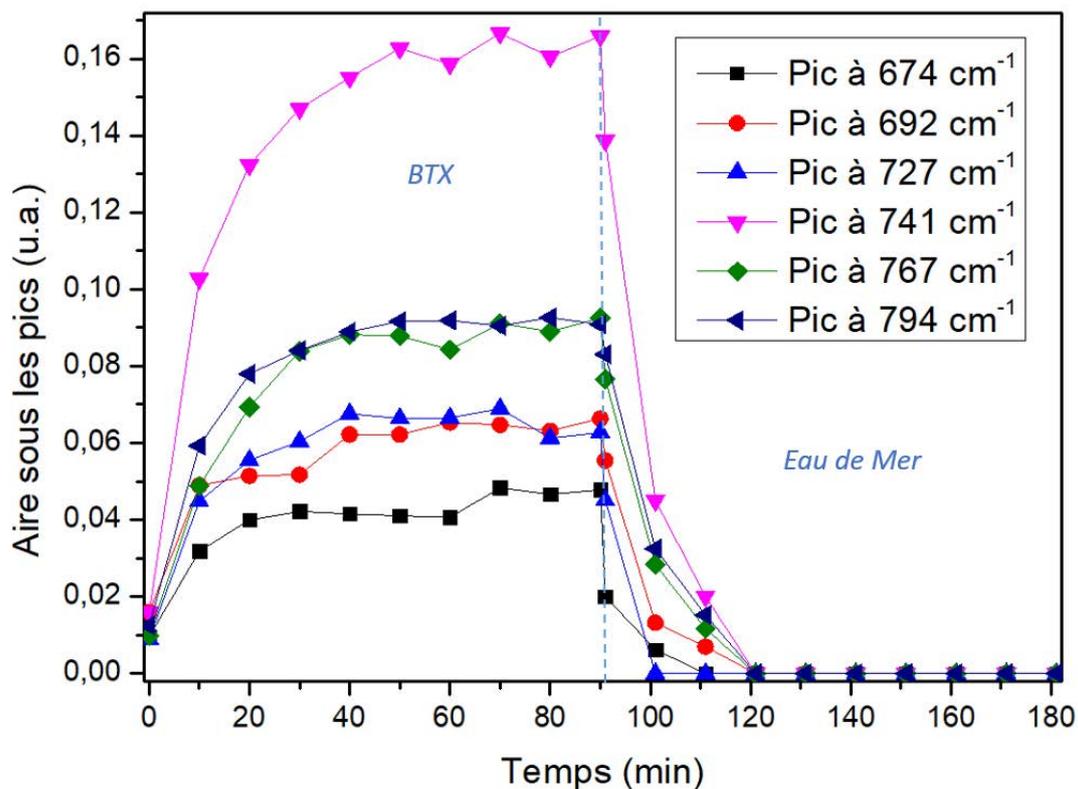


Figure 108 : Aires sous les pics de BTX en solution dans de l'eau de mer au cours de leur adsorption / désorption

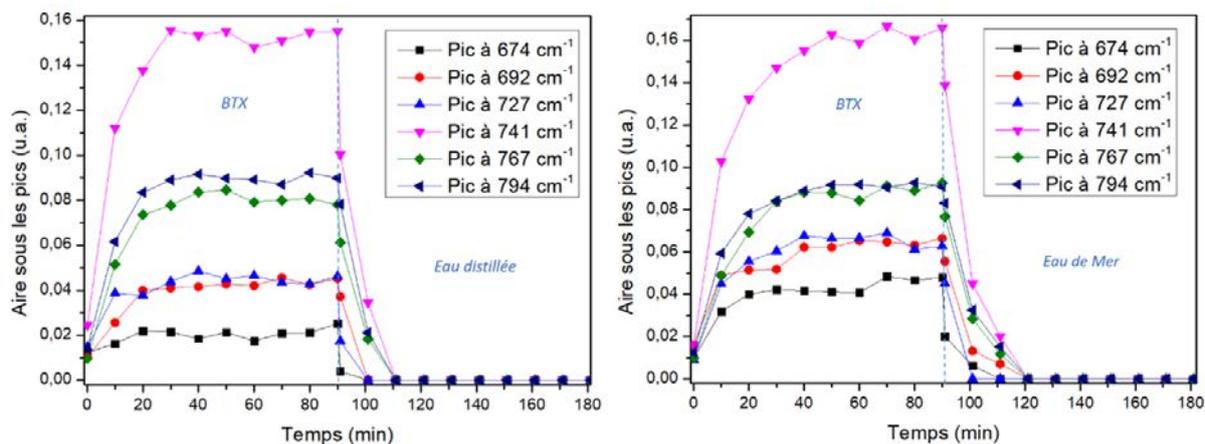


Figure 109 : Comparaison des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de BTX dans de l'eau distillée (à gauche) et de l'eau de mer (à droite)

La Figure 108 représente l'aire des pics de BTX obtenue en faisant circuler une solution de BTX à 5ppm chaque dans de l'eau de mer pendant 90 min, puis en rinçant à l'aide d'une solution d'eau de mer pendant également 90 min. La Figure 109 quant à elle permet de comparer les deux expériences réalisées dans les mêmes conditions mais avec des matrices différentes ; une solution de BTX dans de l'eau distillée et l'autre dans de l'eau de mer. Ainsi, une augmentation de l'aire de certains pics est observée avec la solution d'eau de mer par rapport à la solution d'eau distillée.

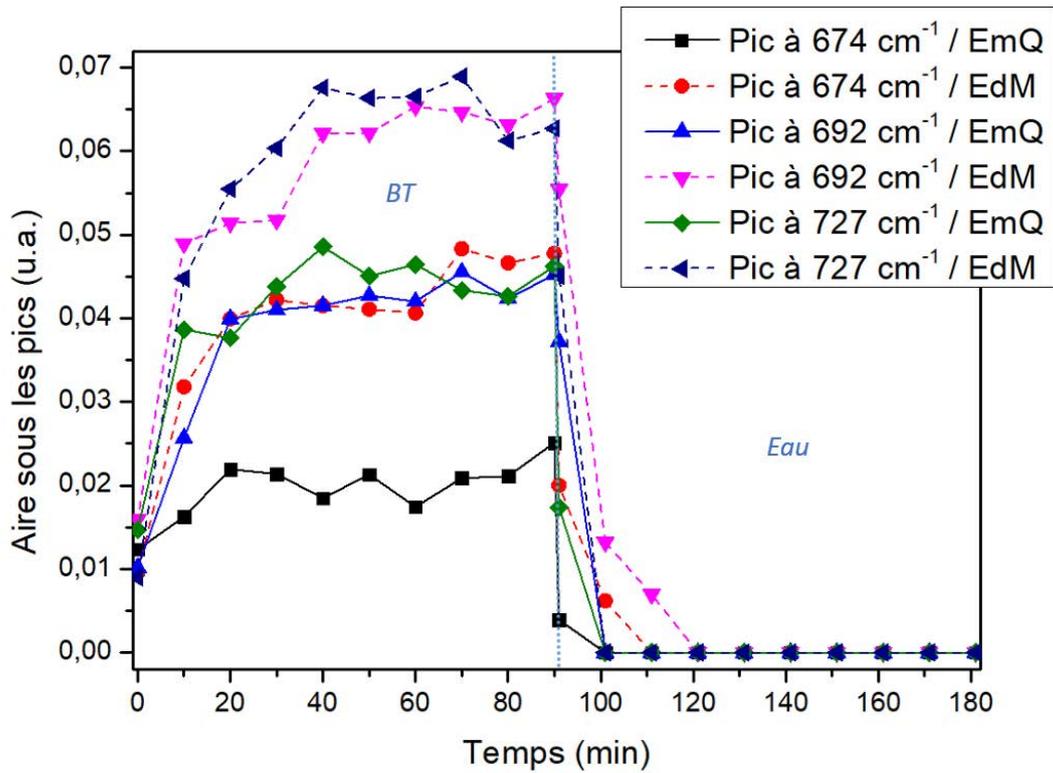


Figure 110 : Aires sous les pics de benzène et toluène en solution dans de l'eau distillée (ligne continue) et de l'eau de mer (ligne pointillée) au cours de leur adsorption / désorption

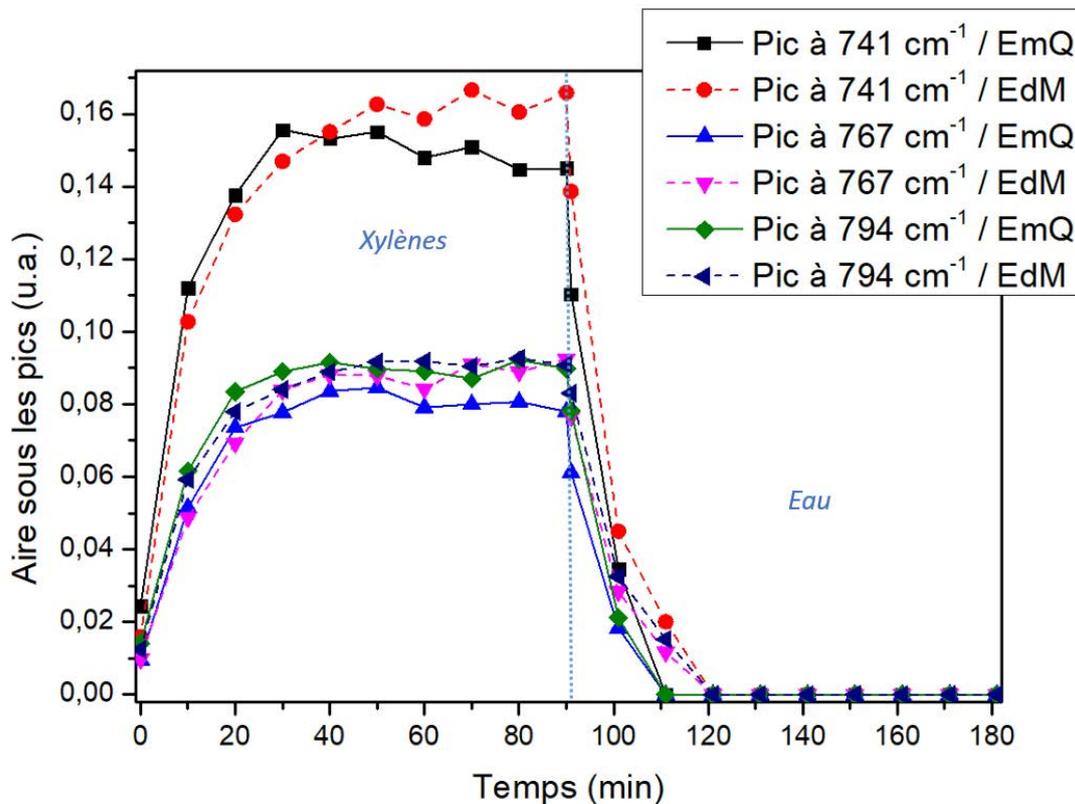


Figure 111 : Aires sous les pics des trois isomères du xylène en solution dans de l'eau distillée (ligne continue) et de l'eau de mer (ligne pointillée) au cours de leur adsorption / désorption

Les Figure 110 et Figure 111 permettent de se rendre compte que l'augmentation de l'aire est faible pour les xylènes et plus importante pour le benzène et le toluène. Cette différence pourrait s'expliquer par

le fait que le coefficient de partage eau-polymère des molécules d'hydrocarbures aromatiques de faible poids moléculaire augmente lorsque la salinité augmente [31].

Des expériences en matrice saline ont également été menées avec des prismes ATR recouverts de films d'E/Pco. La *Figure 112* représente l'aire des pics d'absorption des BTX obtenue avec une solution de 5 ppm chaque de concentration dans de l'eau de mer et un dépôt d'E/Pco d'environ 1,5 μm d'épaisseur.

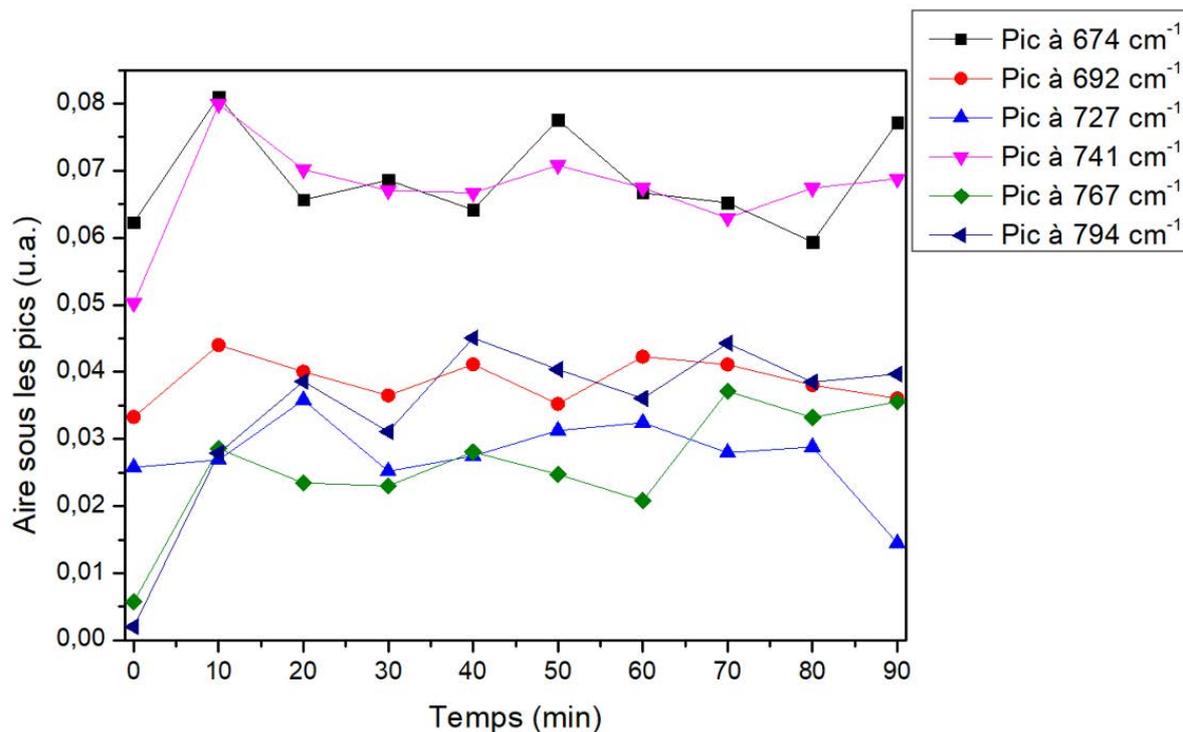


Figure 112 : Aires des pics d'absorption des BTX dans l'eau de mer obtenues avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 1,5 μm d'E/Pco

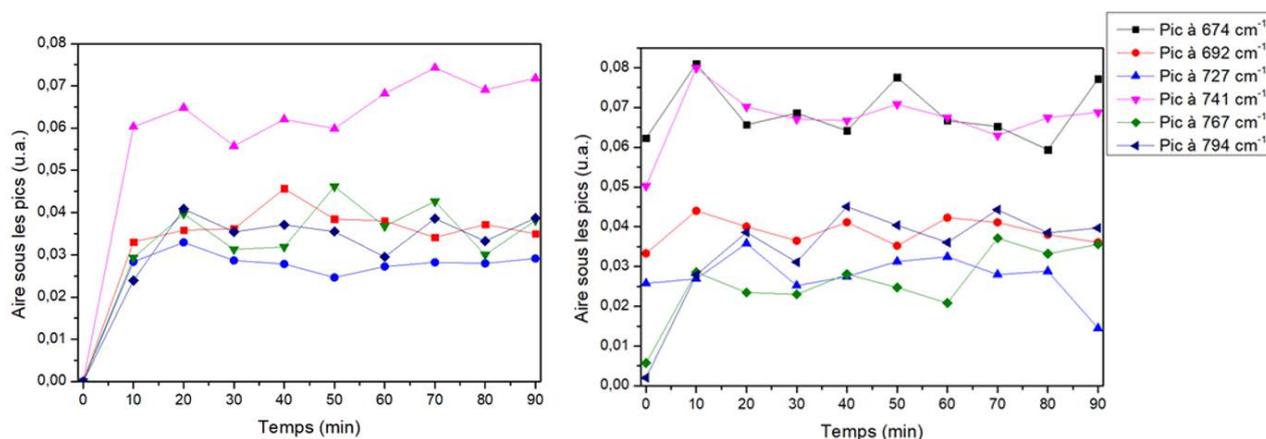


Figure 113 : Comparaison des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de BTX dans de l'eau distillée (à gauche) et de l'eau de mer (à droite)

Lorsque l'on compare les résultats des mesures effectuées en eau distillée et en eau de mer avec le dépôt d'E/Pco très fin, il est à noter que les aires sont quasiment les mêmes excepté pour le benzène. En effet, si ce dernier n'était pas détectable dans l'eau distillée, il possède, avec l'ortho-

xylène, l'aire la plus élevée dans l'eau de mer. A l'heure actuelle, nous n'avons pas d'hypothèse pour expliquer une telle différence.

Les *Figure 114* et *Figure 115* montrent les résultats obtenus avec un dépôt d'E/Pco épais de 21,5 μm .

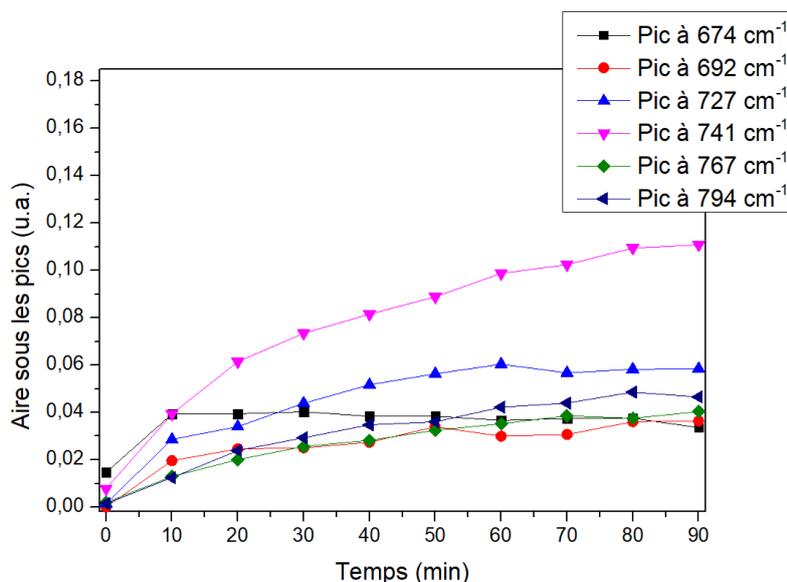


Figure 114 : Aires des pics d'absorption des BTX dans l'eau de mer obtenues avec un prisme de ZnSe recouvert d'environ 21,5 μm d'E/Pco

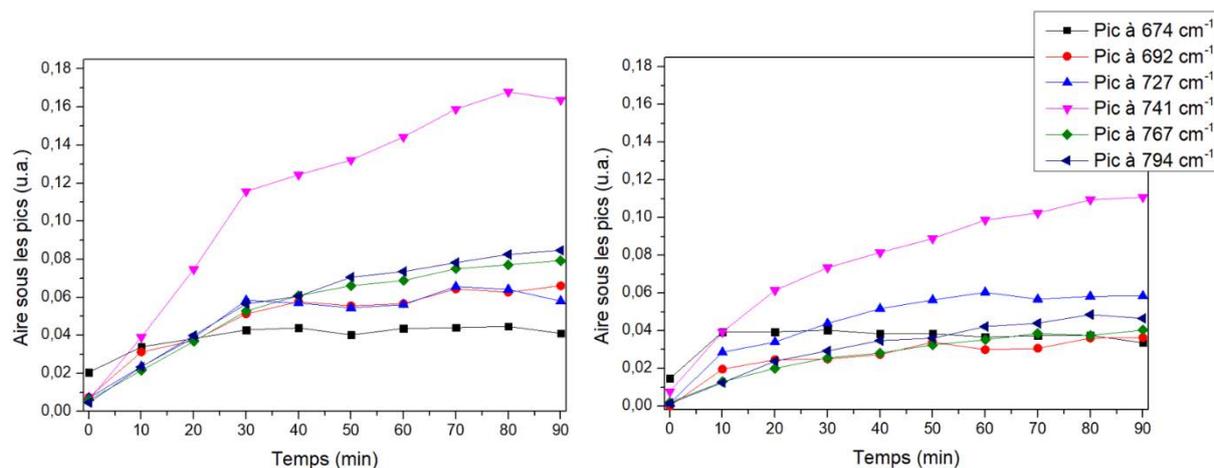


Figure 115 : Comparaison des résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des solutions de BTX dans de l'eau distillée (à gauche) et de l'eau de mer (à droite)

Cette fois-ci, les aires sont globalement plus faibles avec l'eau de Mer qu'avec l'eau distillée excepté pour le benzène et le toluène (pic à 727 cm^{-1}) dont les aires sont quasiment identiques. Cela pourrait être dû au fait que la solution d'eau de Mer avait quelques jours.

Des solutions de BTX à 5 ppm chaque dans de l'eau distillée et de l'eau de mer ont également été mises en circulation à la surface d'un prisme de ZnSe recouvert du film de 5,2 μm d'E/Pco déposé par drop-coating. Les spectres d'absorption obtenus sont présentés *Figure 116*.

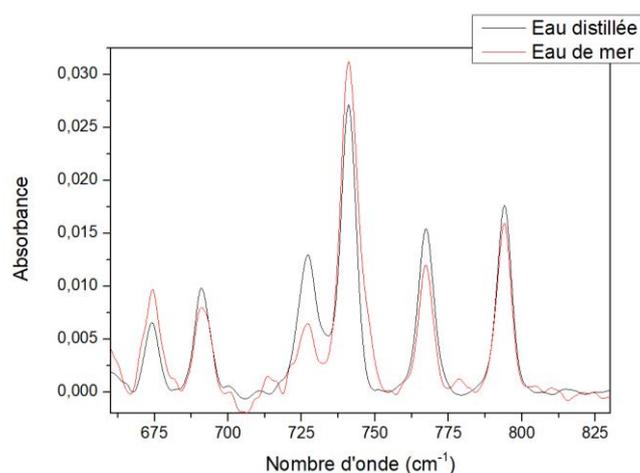


Figure 116 : Spectres d'absorption des BTX dans l'eau distillée (en noir) et dans l'eau de mer (en rouge) obtenus à l'aide d'un film d'E/Pco de 5,2 μm

Les résultats obtenus avec ces deux solutions sont très similaires. Comme évoqué précédemment, la différence d'intensité observée sur le pic à 727 cm^{-1} peut s'expliquer par les corrections du pic d'E/Pco situé aux environs des 720 cm^{-1} .

Il est difficile de conclure concernant l'impact de la matrice marine étant donné les différents cas de figure observés. Néanmoins, il semblerait que les molécules de benzène et de toluène sont mieux détectées dans une solution d'eau de mer que d'eau distillée que ce soit avec le PIB ou l'E/Pco.

3.2 Prélèvements d'eau souterraine

Pour évaluer l'influence d'autres matrices complexes que l'eau de mer sur la mesure de détection des BTX, des prélèvements d'eau souterraine fournis par le BRGM ont été analysés. Ces prélèvements pollués en hydrocarbures proviennent d'un site suivi par le BRGM et ont été réalisés en février 2016. Ils ont ensuite été congelés pour être conservés. Différents piézomètres sont répartis sur ce site. Ces dispositifs permettent de mesurer le niveau des nappes souterraines et de prélever des échantillons d'eau souterraine pour en contrôler la qualité (Figure 117). Ils permettent ainsi un suivi quantitatif et qualitatif de l'état des eaux souterraines.



Figure 117 : Photo d'un piézomètre [36]

Parmi les différents piézomètres positionnés sur le site, cinq ont été choisis à partir de leurs concentrations en BTX mesurés en février 2016. Les piézomètres ayant servis aux prélèvements ainsi que les concentrations en BTX y ayant été mesurées sont regroupés dans le [Tableau 28](#).

Tableau 28 : Concentrations en BTX dans les prélèvements effectués grâce aux piézomètres 15, 20, 6(10), 3 et 27 mesurées en 2016

Molécules	Concentration Pz 15 (ppb)	Concentration Pz 20 (ppb)	Concentration Pz 6(10) (ppb)	Concentration Pz 3 (ppb)	Concentration Pz 27 (ppb)
Benzène	1,2	< 5	< 50	< 50	330
Toluène	< 0,5	< 5	310	2400	4300
Xylènes	< 1,0	< 10	216	2680	3160

La quantité des prélèvements étant d'environ 200 mL chaque, ils ont été analysés par spectroscopie ATR pendant une heure à un flux de 3 mL/min. Les échantillons Pz 15, Pz 20, Pz 6(10) et Pz 3 ont été analysés une fois avec un prisme recouvert de PIB et l'échantillon Pz 27 deux fois, la première avec le même prisme et la seconde avec un prisme recouvert d'un film d'E/Pco. Ainsi, les solutions ont été récupérées après analyse, excepté quelques mL destinés à rincer la cellule. Les BTX n'ont été détectés dans aucun prélèvement. Si cela n'est pas surprenant sur les prélèvements des piézomètres 15, 20 et 6 dont les concentrations sont inférieures ou environ égales à la limite de détection, les concentrations élevées, en toluène et xylènes notamment, des échantillons Pz 3 et Pz 27 auraient dû être détectées. Les spectres d'absorption obtenus avec ces prélèvements sont montrés sur les [Figure 118](#) et [Figure 119](#).

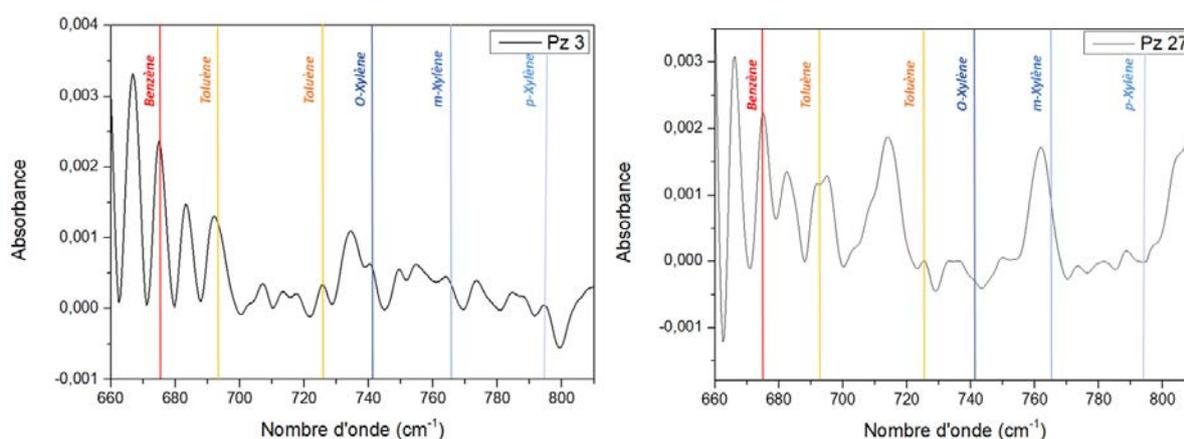


Figure 118 : Spectres d'absorption obtenus avec les prélèvements des piézomètres 3 et 27 analysés en ATR avec un film de 4,8 μm de PIB sur un prisme de ZnSe

Au vu de ces résultats seul l'échantillon P 27 a été utilisé avec un prisme recouvert d'E/Pco. Les pics d'absorption des BTX ne sont pas observables sur ce spectre non plus.

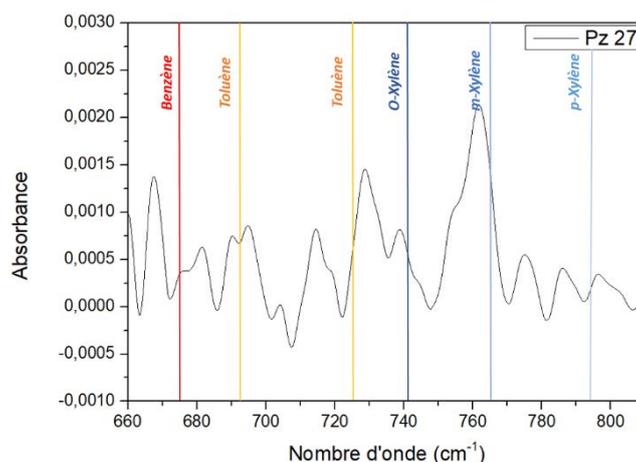


Figure 119 : Spectre d'absorption obtenu avec le prélèvement du piézomètre 27 analysé en ATR avec un film de 5,1 µm d'E/Pco sur un prisme de ZnSe

La perte de sensibilité pourraient être due à la matrice mais étant donné que les échantillons étaient assez anciens (plus de deux ans), l'hypothèse émise est que la concentration actuelle de ces échantillons est inférieure à celle mesurée au moment où les prélèvements ont été effectués. De plus, des particules solides étaient présentes dans les échantillons Pz 3 et Pz 27, ainsi, une partie des BTX pourrait être absorbée dans la phase solide. Des phénomènes impliquant des bactéries ne sont pas exclus. Avant les manipulations, une décantation a été effectuée pour limiter la présence de ces particules dans la solution. Il a été choisi de ne pas effectuer de filtration pour ne pas risquer une perte en BTX.

Pour confirmer ou infirmer l'hypothèse concernant la matrice, il a été décidé de doper un des échantillons. Les particules présentes dans les échantillons Pz 3 et Pz 27, qui se fixent sur la surface des polymères au cours de la manipulation, pouvant altérer la sensibilité de la détection, le choix s'est porté sur l'échantillon Pz 6. Cet échantillon a ainsi été dopé en BTX à 5 ppm chaque. Il a été analysé avec un prisme recouvert du film d'E/Pco de 5,1 µm, récupéré et analysé une seconde fois avec un film de 4,6 µm de PIB. Les résultats de ces deux expériences sont présentés sur la Figure 120.

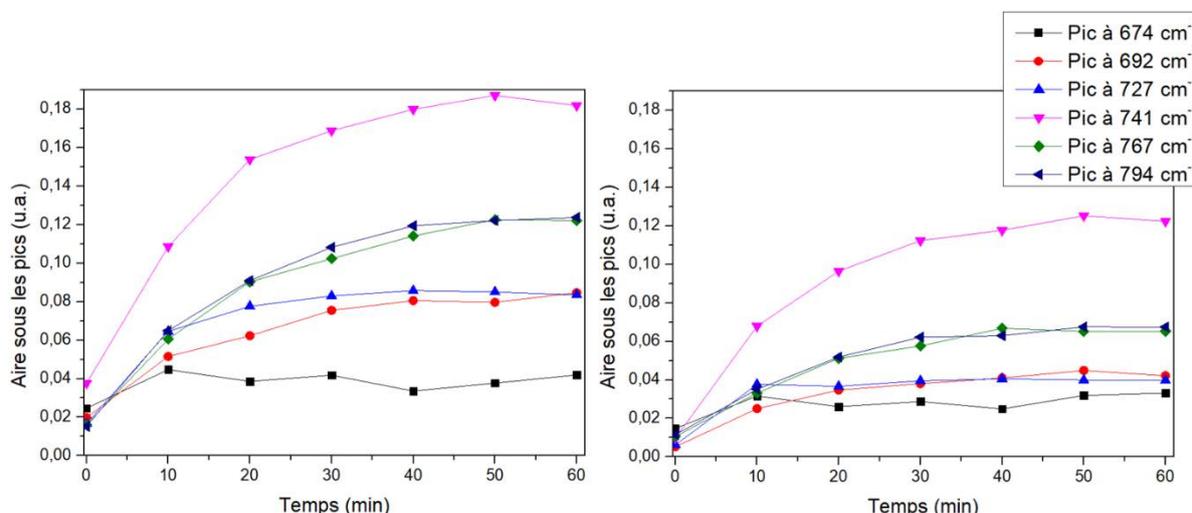


Figure 120 : Aires sous les pics mesurées avec une solution de BTX à 5 ppm chaque dans un prélèvement d'eau souterraine mise en circulation à la surface de prismes de ZnSe recouverts de 5,1 µm d'EPco (à gauche) et de 4,6 µm de PIB (à droite)

Ces résultats confirment que les concentrations dans les prélèvements sont inférieures à celles initialement mesurées par la technique de référence. De plus, ils démontrent que la détection des BTX dans une matrice aqueuse complexe est réalisable

Conclusion

De nombreuses mesures de détection des BTX par spectroscopie ATR en flux ont été menées en utilisant différentes concentrations de BTX, différents polymères et différentes matrices. L'analyse de ces mesures a permis de déterminer que le PIB était mieux adapté à la détection des BTX que l'E/Pco. En effet, il présente une sensibilité supérieure. De plus, il est plus facile à déposer de manière homogène étant donné que sa viscosité dans le xylène permet le dépôt par spin-coating. D'autre part, l'E/Pco présente un pic d'absorption aux environs des 720 cm^{-1} qui induit un traitement supplémentaire des données et une incertitude plus grande sur la détection du pic situé à 727 cm^{-1} (toluène). Néanmoins, l'E/Pco permet la détection des BTX en milieu aqueux et pourrait être un bon candidat pour la fonctionnalisation de surface de capteurs dédiés à la détection d'autres molécules.

La possibilité de détecter les BTX dans des matrices complexes telles que l'eau de mer et l'eau souterraine a également été démontrée. Cependant la limite de détection actuellement atteinte (250 ppb) reste trop élevée pour la réalisation d'un capteur d'alerte. En effet, comme évoqué précédemment, les capteurs doivent pouvoir détecter des concentrations de BTX de l'ordre de quelques ppb. Ainsi, la sensibilité des futurs capteurs doit être améliorée.

Pour cela, une voie envisagée est la plasmonique. En effet, grâce aux phénomènes d'exaltation de surface, la sensibilité pourrait être amplifiée. Nous allons nous intéresser à ces phénomènes dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. Fernandes, A.N., et al., *Determination of Monoaromatic Hydrocarbons (BTEX) in Surface Waters from a Brazilian Subtropical Hydrographic Basin*. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014. **92**(4): p. 455-459.
2. Pejic, B., P. Eadington, and A. Ross, *Environmental monitoring of hydrocarbons: A chemical sensor perspective*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(18): p. 6333-6342.
3. Mirmohseni, A. and V. Hassanzadeh, *Application of polymer-coated quartz crystal microbalance (QCM) as a sensor for BTEX compounds vapors*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **79**(6): p. 1062-1066.
4. Song, X.F., D.J. Zhang, and M. Fan, *A novel toluene sensor based on ZnO-SnO₂ nanofiber web*. Applied Surface Science, 2009. **255**(16): p. 7343-7347.
5. Zhang, F.H., et al., *Selective BTEX sensor based on a SnO₂/V₂O₅ composite*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2013. **186**: p. 126-131.
6. Wang, L.W., et al., *A Au-functionalized ZnO nanowire gas sensor for detection of benzene and toluene*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. **15**(40): p. 17179-17186.
7. Suematsu, K., et al., *Nanoparticle Cluster Gas Sensor: Controlled Clustering of SnO₂ Nanoparticles for Highly Sensitive Toluene Detection*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014. **6**(7): p. 5319-5326.
8. Wang, L.Y., et al., *Superhydrophobic Polymerized n-Octadecylsilane Surface for BTEX Sensing and Stable Toluene/Water Selective Detection Based on QCM Sensor*. ACS Omega, 2018. **3**(2): p. 2437-2443.
9. Hamdi, K., et al., *Mesoporous silica nanoparticle film as sorbent for in situ and real-time monitoring of volatile BTX (benzene, toluene and xylenes)*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016. **223**: p. 904-913.
10. Shen, Z., et al., *The significant improvement for BTX (benzene, toluene and xylene) sensing performance based on Au-decorated hierarchical ZnO porous rose-like architectures*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2018. **262**: p. 86-94.
11. Hernandez-Sanchez, V., et al., *New family of biosensors for monitoring BTX in aquatic and edaphic environments*. Microbial Biotechnology, 2016. **9**(6): p. 858-867.
12. Applegate, B.M., S.R. Kehrmeier, and G.S. Sayler, *A chromosomally based tod-luxCDABE whole-cell reporter for benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene (BTEX) sensing*. Applied and Environmental Microbiology, 1998. **64**(7): p. 2730-2735.
13. Behzadian, F., et al., *Construction and Characterization of Escherichia coli Whole-Cell Biosensors for Toluene and Related Compounds*. Current Microbiology, 2011. **62**(2): p. 690-696.
14. Steiner, H., et al., *In situ sensing of volatile organic compounds in groundwater: First field tests of a mid-infrared fiber-optic sensing system*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(6): p. 607-613.
15. Lima, K.M.G., I.M. Raimundo, and M.F. Pimentel, *Simultaneous determination of BTX and total hydrocarbons in water employing near infrared spectroscopy and multivariate calibration*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2011. **160**(1): p. 691-697.
16. Silva, A.M.S., et al., *A PVC sensing phase for determination of BTEX in water employing mid-infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, 2008. **46**(1): p. 39-44.
17. Buerck, J., et al., *Application of a fiber-optic NIR-EFA sensor system for in situ monitoring of aromatic hydrocarbons in contaminated groundwater*. Journal of Hazardous Materials, 2001. **83**(1-2): p. 11-28.
18. Baudet, E., et al., *Infrared sensor for water pollution and monitoring*, in *Optical Sensors 2017*, F. Baldini, J. Homola, and R.A. Lieberman, Editors. 2017, Spie-Int Soc Optical Engineering: Bellingham.

19. Gutierrez-Arroyo, A., et al., *Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the Mid-Infrared*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2017. **242**: p. 842-848.
20. Pejic, B., et al., *Direct quantification of aromatic hydrocarbons in geochemical fluids with a mid-infrared attenuated total reflection sensor*. Organic Geochemistry, 2013. **55**: p. 63-71.
21. Kraft, M. and B. Mizaikoff, *A mid-infrared sensor for monitoring of chlorinated hydrocarbons in the marine environment*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2000. **78**(3-4): p. 367-383.
22. Baudet, E., *Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines*. 2015.
23. Flavin, K., et al., *A comparison of polymeric materials as pre-concentrating media for use with ATR/FTIR sensing*. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2006. **86**(6): p. 401-415.
24. Bryant, C.K., et al., *Chemical agent identification by field-based attenuated total reflectance infrared detection and solid-phase microextraction*. Analytical Chemistry, 2007. **79**(6): p. 2334-2340.
25. Karlowatz, M., M. Kraft, and B. Mizalkoff, *Simultaneous quantitative determination of benzene, toluene, and xylenes in water using mid-infrared evanescent field spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(9): p. 2643-2648.
26. Schadle, T., et al., *Fingerprinting Oils in Water via Their Dissolved VOC Pattern Using Mid-Infrared Sensors*. Analytical Chemistry, 2014. **86**(19): p. 9512-9517.
27. Stach, R., et al., *Mid-Infrared Spectroscopic Method for the Identification and Quantification of Dissolved Oil Components in Marine Environments*. Analytical Chemistry, 2015. **87**(24): p. 12306-12312.
28. Regan, F., *SAMPLE MATRIX EFFECTS ON MEASUREMENTS OF CHLORINATED HYDROCARBONS USING A FIBER-OPTIC INFRARED SENSOR*. Instrumentation Science & Technology, 2014. **42**(1): p. 1-14.
29. Lyons, R.A., et al., *Development of thin layer polymers to concentrate and detect aquatic contaminants*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **127**(1): p. 177-182.
30. Smedes, F., et al., *Polymer-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Compounds for Passive Sampling: Application of Cosolvent Models for Validation*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(18): p. 7047-7054.
31. Jonker, M.T.O., et al., *Quantifying the Effects of Temperature and Salinity on Partitioning of Hydrophobic Organic Chemicals to Silicone Rubber Passive Samplers*. Environmental Science & Technology, 2015. **49**(11): p. 6791-6799.
32. Heath, C., M. Myers, and B. Pejic, *The Effect of Pressure and Temperature on Mid-Infrared Sensing of Dissolved Hydrocarbons in Water*. Analytical Chemistry, 2017. **89**(24): p. 13391-13397.
33. Lima, K.M.G., I.M. Raimundo, and M.F. Pimentel, *Improving the detection limits of near infrared spectroscopy in the determination of aromatic hydrocarbons in water employing a silicone sensing phase*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2007. **125**(1): p. 229-233.
34. Yang, J. and M.L. Cheng, *Development of an SPME/ATR-IR chemical sensor for detection of phenol type compounds in aqueous solutions*. Analyst, 2001. **126**(6): p. 881-886.
35. Stach, R., et al., *Mid-infrared sensor for hydrocarbon monitoring: the influence of salinity, matrix and aging on hydrocarbon-polymer partitioning*. Analytical Methods, 2018. **10**(13): p. 1516-1522.
36. www.lesagencesdeleau.fr.

Chapitre 5

Exaltation plasmonique

Chapitre 5 Exaltation plasmonique

Introduction	148
1. Phénomènes d'exaltation de surface	148
2. L'effet SEIRA	150
2.1 Principe.....	150
2.2 Paramètres influençant l'effet SEIRA.....	153
2.2.1 Nature du matériau utilisé.....	153
2.2.2 Morphologie et nanostructuration	155
2.3 Etats de l'art : couplage plasmons / guide d'onde intégré et effet SEIRA	158
3. Dépôts de nanoparticules et fabrication de nanostructure d'or	160
3.1 Dépôts de nanoparticules d'or par dépôts physiques en phase vapeur	160
3.1.1 Dépôt par évaporation assistée par canon à électrons.....	161
3.1.2 Dépôt par évaporation, ablation laser pulsée et pulvérisation cathodique.....	162
3.2 Fabrication de nanostructure d'or (UTT)	171
4. Tests de détection après dépôt de nanoparticules d'or	174
4.1 Sur substrats de ZnSe	175
4.2 Sur substrat de Si	178
4.3 Sur structures planaires et guide d'onde gravé	179
Conclusion.....	182
Références bibliographiques	183

Introduction

La plasmonique cherche à tirer profit de l'interaction résonante entre un rayonnement électromagnétique et des nanostructures. Cette interaction à l'échelle nanométrique permet d'induire des champs électriques locaux exaltés, associés à des phénomènes de diffusion et d'absorption. La plasmonique a ouvert de nouvelles voies à de puissants systèmes d'amplification des techniques de spectroscopie usuelles. Au cours des dernières années, des progrès rapides ont ainsi pu être observés dans les domaines des spectroscopies de diffusion Raman exaltée de surface (SERS, Surface Enhanced Raman Spectroscopy), d'absorption infrarouge exaltée de surface (SEIRA, Surface Enhanced InfraRed Absorption) et de fluorescence exaltée par résonance de plasmon de surface (PEF, Plasmon Enhanced Fluorescence) [1-4]. Ces progrès ont été accompagnés par la mise en œuvre de la plasmonique dans différentes technologies analytiques pertinentes pour la détection d'espèces chimiques et biologiques touchant d'importants domaines tels le diagnostic médical, le contrôle des aliments ou la sécurité. Divers matériaux présentent des caractéristiques plasmoniques, notamment des métaux nobles, des oxydes conducteurs transparents, des semi-conducteurs et le graphène. Parmi eux, les métaux nobles sont utilisés préférentiellement car ils permettent de contrôler plus aisément la résonance plasmon dans la partie visible et proche infrarouge du spectre et présentent une faible atténuation comparativement aux semi-conducteurs, par exemple, associée aux transitions inter et intra-bande.

Ainsi, pour augmenter la sensibilité des capteurs, l'utilisation de nanoparticules métalliques semble être une voie pertinente en raison de ces phénomènes de résonance plasmons [5].

Nous allons maintenant nous intéresser au principe de l'exaltation de surface et plus particulièrement de l'exaltation de l'absorption infrarouge. Nous verrons ensuite comment a été effectué le choix de la nature et des dimensions des nanoparticules utilisées et les méthodes employées pour leur obtention. Enfin, les résultats obtenus en employant ces nanoparticules seront présentés.

1. Phénomènes d'exaltation de surface

Les structures atomiques des métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre ou bien l'aluminium par exemple, ont la particularité de posséder des électrons libres de conduction qui se déplacent autour d'ions positivement chargés. Ainsi, lorsque qu'un faisceau lumineux irradie une nanoparticule métallique, les électrons libres de conduction vont osciller par rapport à leur position d'équilibre au repos. Une partie de l'énergie lumineuse est donc transmise aux électrons libres des nanoparticules métalliques. L'oscillation collective de ces électrons correspond au concept de plasmon de surface. En effet, un plasmon a été défini comme étant « une quasi-particule quantique représentant les excitations ou modes élémentaires des oscillations de densité de charge dans un plasma » [6]. Ainsi, les plasmons s'apparentent aux phonons, quasi-particules résultant des vibrations collectives des atomes dans un solide cristallin, et aux photons, quanta de rayonnement électromagnétiques. Le choix de la taille et de la forme des nanoparticules ou nanostructures permet de contrôler la longueur d'onde de résonance plasmonique dans les limites imposées par les propriétés intrinsèques du matériau. Au moyen de méthodes modernes de nanofabrication, des nanoparticules et nanostructures agissant comme antenne optique peuvent être fabriquées sur mesure.

Traditionnellement, on distingue les plasmons de surface localisés des plasmons de surface délocalisés ou propagatifs [7-9].

- Plasmons de surface localisés :

Ces plasmons apparaissent lorsque les dimensions de la structure métallique sont inférieures ou de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau incident. Ils sont dès lors localisés dans la particule métallique. Ce phénomène se traduit en champ proche par un champ électrique local exalté de plusieurs ordres de grandeur et en champ lointain par des phénomènes de diffusion et d'absorption. Le terme d'extinction, qui englobe absorption et diffusion sera employé par la suite.

- Plasmons de surface délocalisés ou propagatifs :

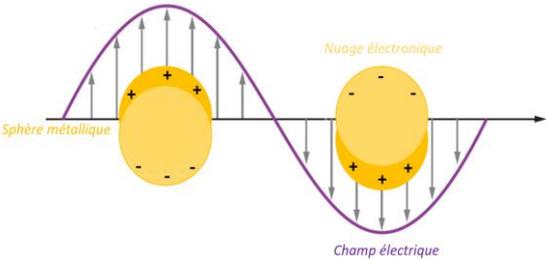
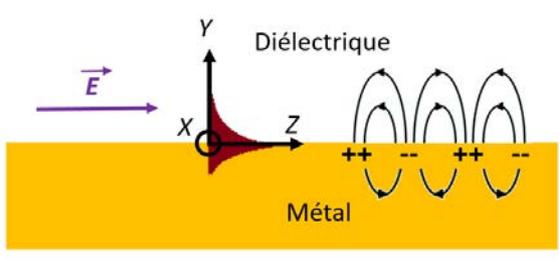
Les plasmons de surface délocalisés peuvent exister lorsqu'au moins une des dimensions des structures métalliques est largement supérieure à la longueur d'onde du faisceau lumineux. Une fois les plasmons excités, ils se propagent à la surface du métal.

La configuration classiquement utilisée est celle d'une couche de métal déposée sur un diélectrique, les plasmons de surface délocalisés ne seront générés que sous certaines conditions [10, 11]. En effet, le faisceau doit avoir une polarisation transverse magnétique (TM) et l'équation suivante doit être respectée :

$$n_p \cdot \sin \theta = Re \left\{ \frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m} \right\} \quad \text{Equation 1}$$

Dans cette équation, n_p est l'indice de réfraction du diélectrique, θ l'angle d'incidence et ϵ_d et ϵ_m sont les permittivités respectives du diélectrique et du métal.

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des différents types de plasmons

Plasmons de surface localisés	Plasmons de surface propagatifs
$L < \lambda$ ou $L \approx \lambda$	$L \gg \lambda$
	

Les plasmons de surface délocalisés sont utilisés dans les capteurs dit SPR (Surface Plasmon Resonance). Le principe reposant sur la mesure de la position de la bande d'absorption au fur et à mesure que les molécules s'adsorbent à la surface du métal généralement fonctionnalisé.

Seuls les plasmons de surface localisés sont à prendre en compte dans le cas de l'effet SEIRA. Ils permettent en effet de générer des champs électriques locaux plus intenses. Nous allons présenter à présent plus en détails ce phénomène et ces caractéristiques.

2. L'effet SEIRA

2.1 Principe

L'effet SEIRA a été observé pour la première fois en 1980 par Hartstein *et al* [12] et se base sur un phénomène plasmonique pour amplifier le signal infrarouge de molécules. Ce phénomène est assez proche de la diffusion Raman exaltée de surface, qui permet d'amplifier le signal de diffusion Raman de molécules situées à proximité de nanoparticules métalliques dans le domaine du visible. Des facteurs d'exaltation très importants, de l'ordre de 10^{11} ont été observés pour la détection de molécules uniques [13-15]. Au départ, les facteurs d'exaltation de l'absorption IR étant plusieurs ordres de grandeur inférieurs à ceux observés en SERS, l'effet SEIRA n'a pas reçu la même attention que son homologue dans le visible. L'activité initialement sporadique sur le sujet du SEIRA était largement concentrée au Japon. Dans les années 1990, grâce au développement de sources et détecteurs fonctionnant dans le moyen infrarouge, le SEIRA a reçu un regain d'attention, plusieurs études sont alors parues sur les aspects pratiques et théoriques du phénomène [16-19]. En effet, il peut apporter des informations complémentaires à celles du SERS et la section efficace d'absorption IR étant inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de diffusion Raman, le besoin d'amplification est moins important en IR qu'en Raman. L'effet SEIRA a permis l'analyse de différents composés organiques avec des facteurs d'amplification variant de 10 à 10^5 [16, 17, 20-23]

Le principe de l'effet SEIRA est le suivant. Dans le cas d'une structure métallique déposée sur un substrat diélectrique et sous l'influence d'un faisceau lumineux adapté, les électrons libres de conduction du métal vont osciller. Les plasmons de surface vont ainsi induire un champ électrique local évanescant à l'interface entre le métal et le diélectrique. Ce champ électrique, appelé champ électrique local induit, peut avoir une influence sur l'absorption de molécules se trouvant au voisinage du métal et se traduire par une amplification de l'absorption infrarouge.

Les deux principaux mécanismes à l'origine de l'effet SEIRA sont l'effet électromagnétique et l'effet chimique. Ces effets apparaissent ainsi dans l'équation exprimant l'absorption infrarouge A d'une molécule [24] :

$$A \propto \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q} \cdot \vec{E} \right|^2 = \left| \frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q} \right|^2 |\vec{E}|^2 \cos^2 \theta \quad \text{Equation 2}$$

Où $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q}$ représente la dérivée du moment dipolaire par rapport à sa coordonnée normale Q , \vec{E} le champ électrique total (incident plus local) et θ l'angle entre $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q}$ et \vec{E} . Ainsi, l'exaltation du champ électrique par des effets plasmoniques induit une augmentation du terme $|\vec{E}|^2$ et donc de l'absorption IR. Il s'agit de l'effet dit électromagnétique.

L'expression ci-dessus fait également intervenir un terme $\frac{\delta \vec{\mu}}{\delta Q}$. La présence de la nanoparticule va induire une modification du moment dipolaire μ du mode de vibration, qui va contribuer à augmenter l'absorption IR. Il s'agit de l'effet dit chimique.

Le dernier terme constitue une règle de sélection. Ces effets et règle de sélection sont détaillés ci-dessous.

❖ L'effet chimique

L'exaltation chimique proviendrait d'un transfert de charges du métal vers les orbitales moléculaires des molécules situées à son contact [25, 26]. Ainsi, la structure électronique de la molécule serait

modifiée induisant une modification de son moment dipolaire ce qui conduirait à l'amplification de sa réponse optique. Ce phénomène expliquerait que des molécules chimisorbées montrent une exaltation plus importante que des molécules simplement physisorbées [24].

❖ L'effet électromagnétique

Seuls les plasmons de surface localisés sont à considérer dans le cas de l'effet SEIRA donc les plasmons de surface évoqués par la suite seront de ce type. Nous allons nous placer dans le cas où les structures utilisées sont des nanosphères métalliques pour introduire l'effet électromagnétique.

Lorsqu'une nanosphère est irradiée par le faisceau incident, elle se polarise sous l'influence de ce champ électrique \vec{E} incident. Ainsi, un nouveau champ électrique est alors créé tout autour de la sphère (Figure 121). Ce champ est nommé champ électrique local induit \vec{E}_l . Les lignes de champ électrique nouvellement apparues autour de la sphère sont normales à sa surface en tout point.

Faisceau lumineux (excitation)

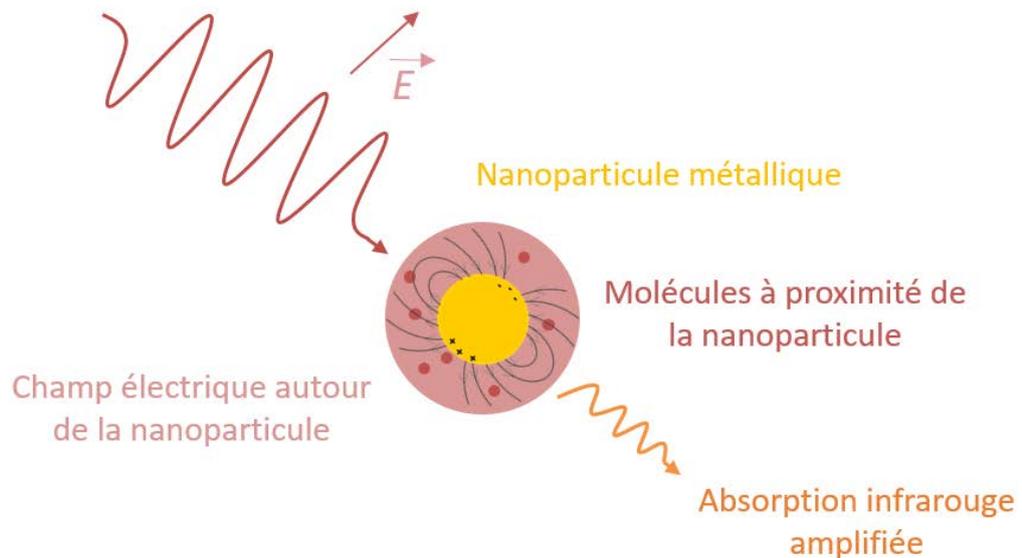


Figure 121 : Schéma de principe de l'effet SEIRA pour une nanoparticule sphérique

Ce sont les champs évanescents localement créés qui vont interagir avec les molécules présentes au voisinage de la sphère et provoquer une augmentation de l'absorption de l'énergie lumineuse.

Dans le cas de structures métallique de petites dimensions par rapport à la longueur d'onde (plasmons de surface localisés), le champ électrique polarisant la nanoparticule est homogène. Le moment dipolaire induit par la polarisation du métal au centre de la nanoparticule s'écrit alors comme suit :

$$p = \alpha \cdot V \cdot \vec{E} \quad \text{Equation 3}$$

Où α représente la polarisabilité de la nanoparticule, V son volume et \vec{E} le champ électrique local incident [27]. Le module du champ électrique local induit est donné par la relation [28] :

$$|E_l|^2 = \frac{4 \cdot p^2}{l^6} \quad \text{Equation 4}$$

r y représentant la distance depuis le centre de la nanoparticule métallique. Ainsi, l'intensité du champ électrique local induit diminue très rapidement quand on s'éloigne de la nanoparticule. La polarisabilité α de la nanoparticule métallique étant maximale à la résonance [29], le champ électrique local est fortement amplifié lors de la génération de plasmons de surface localisés. L'absorption infrarouge des molécules au voisinage de la nanoparticule l'est donc également puisqu'elle est proportionnelle au carré de l'amplitude du champ électrique. A noter que la polarisabilité de la nanoparticule dépend de la nature du matériau, de la géométrie et de la taille de la nanoparticule.

Ainsi, certaines géométries permettent de maximiser les effets d'exaltation. Les mécanismes électromagnétiques sont simulés par des ellipsoïdes notamment. Elles sont définies par le facteur d'excentricité η .

$$\eta = \frac{a}{b} \quad \text{Equation 5}$$

Avec a et b les rayons longitudinal et transversal. Ainsi, ce facteur est de 1 pour les sphères parfaites et augmente pour les nanoparticules allongées. Dans ce cas, les charges s'accumulent aux extrémités des structures métalliques, on parle alors d'effet de pointe. Le champ électrique local induit y est maximal. La [Figure 122](#) montre l'influence du facteur d'excentricité sur l'absorption de *nanorods* (terme anglais non traduit faute de traduction satisfaisante) d'Or.

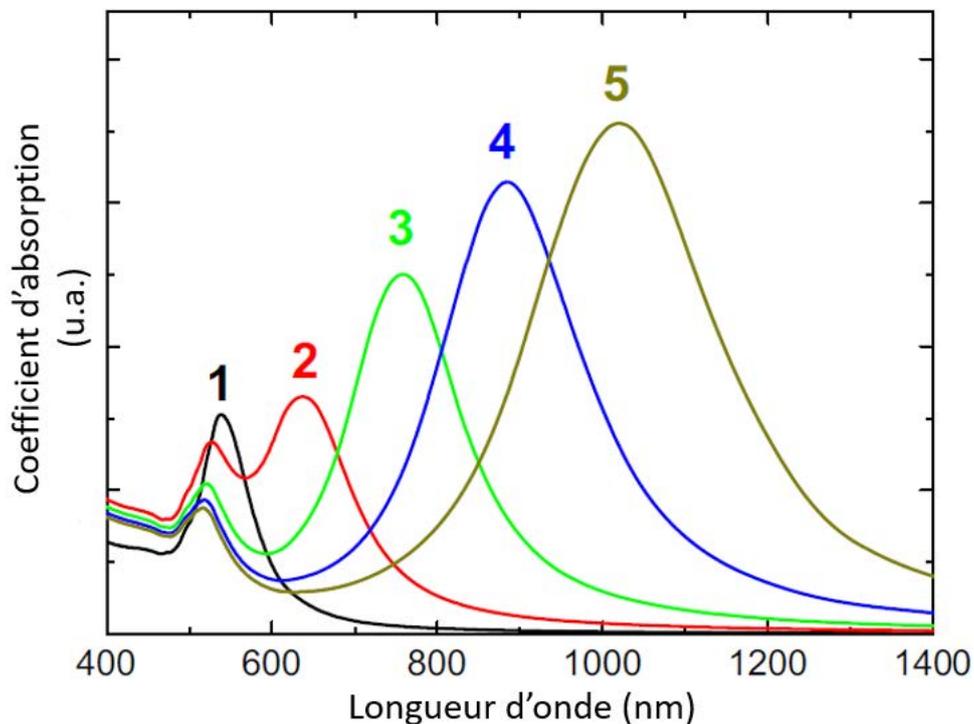


Figure 122 : Spectres d'absorption calculés pour des nanorods d'Or possédant des facteurs d'excentricité allant de 1 à 5 [30]

❖ Les règles de sélection de surface

Pour qu'un mode de vibration d'une molécule soit actif en SEIRA il est nécessaire que son moment dipolaire soit colinéaire aux lignes de champ. En effet, les autres modes de vibrations, ne seront pas détectés lors de la mesure car non exaltés [22, 31-33]. Ainsi, l'orientation des molécules sondées est un critère primordial pour leur observation par des phénomènes d'exaltation de surface. L'organisation des molécules sur une surface métallique étant très différente pour les molécules

chimisorbées et physisorbées, le signal mesuré en spectroscopie vibrationnelle sera également différent. En effet, les molécules physisorbées seront généralement désordonnées et le signal mesuré résultera de toutes les orientations des liaisons chimiques des molécules. A contrario, les molécules chimisorbées vont avoir une organisation préférentielle. Les monocouches auto-assemblées par exemple, favorisent l'orientation de certains groupements dans la même direction que les lignes de champ. Ainsi, l'exaltation de certaines vibrations associées à ces groupements et l'absence d'exaltation pour d'autres sont attendues. Si l'on prend l'exemple d'une monocouche de 4-nitrothiophénol auto-assemblée sur une nanoparticule d'or, l'élongation symétrique du groupement NO_2 sera exalté puisque son moment dipolaire est colinéaire aux lignes de champ, tandis que l'élongation antisymétrique de ce groupement ne le sera pas, son moment dipolaire étant perpendiculaire au champ électrique local (Figure 123).

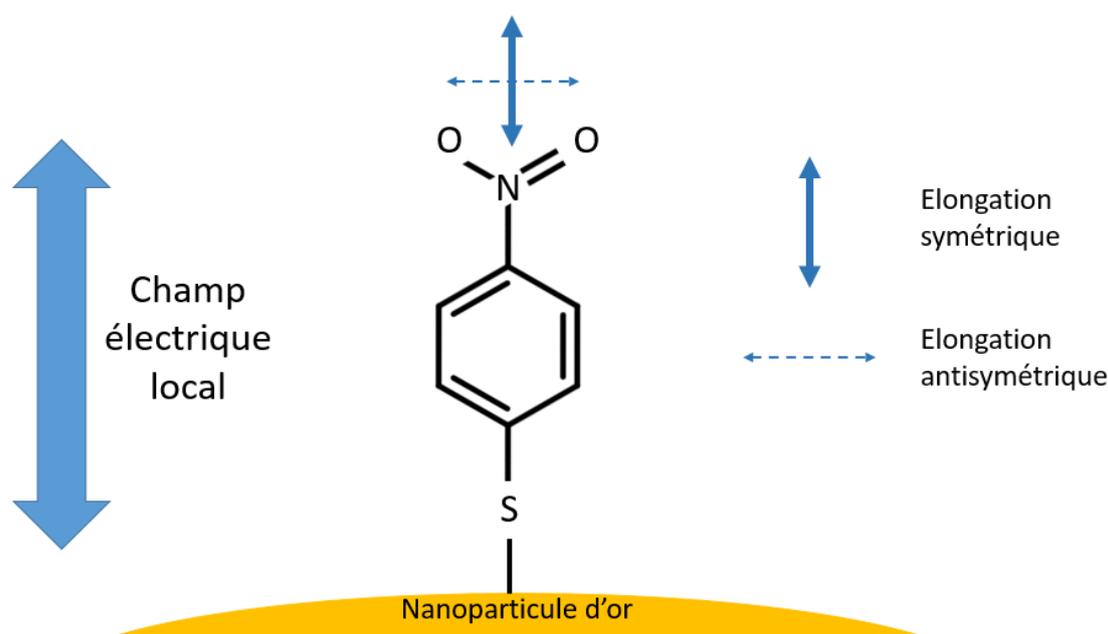


Figure 123 : Schéma de l'orientation d'une molécule de 4-nitrothiophénol à la surface d'une nanoparticule d'or

Les oscillations de plasmons de surface se produisent à une certaine fréquence. Cette fréquence correspond à la bande plasmon qui dépend de plusieurs facteurs dont nous allons maintenant évoquer les plus importants.

2.2 Paramètres influençant l'effet SEIRA

2.2.1 Nature du matériau utilisé

La bande plasmon dépend bien entendu du matériau utilisé. Chaque métal a ses caractéristiques propres qui ne donneront pas lieu aux mêmes phénomènes d'exaltation de surface [34]. La Figure 124 nous montre que l'absorption de nanoparticules de même forme et de même taille est différente en fonction du matériau utilisé. Si la découverte de l'effet SEIRA a été réalisée avec des nanoparticules d'argent, de nombreux autres métaux ont depuis été utilisés. L'or et l'argent sont les plus couramment utilisés pour les études sur l'effet SEIRA mais d'autres métaux tels que le Cu [35], le Sn [36], le Pb [37], le Fe [38], le Pt [19], le Ni [39], le Pd [39], le Rh [40] et l'Ir [41] ont permis l'obtention de phénomènes d'exaltation de surface.

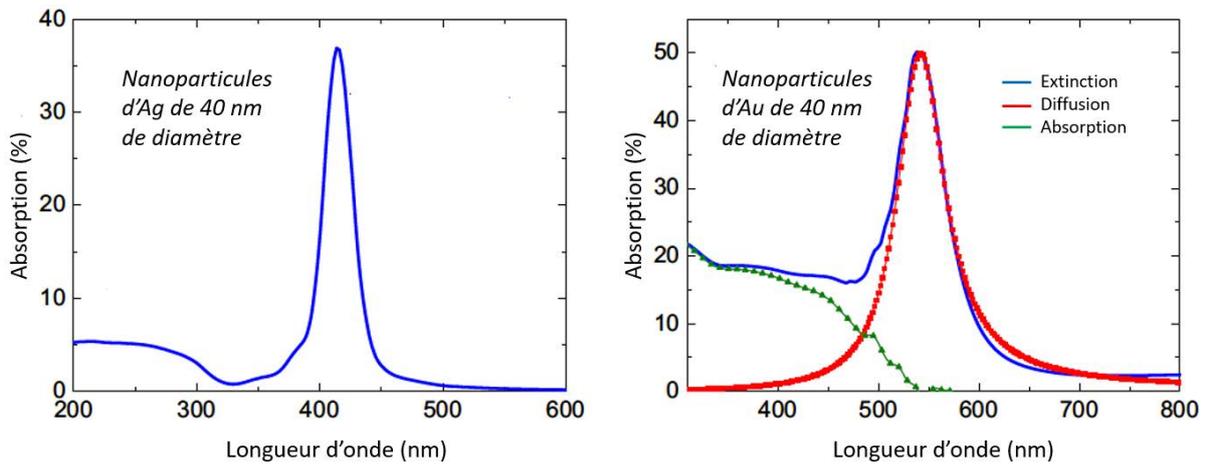


Figure 124 : Spectres d'absorption de nanoparticules d'Ag (à gauche) et d'Au (à droite) de mêmes dimensions. Pour les nanoparticules d'Au, les différentes contributions sont montrées [30]

La permittivité relative d'un matériau (notée ε) est une des caractéristiques déterminantes à considérer. D'une manière générale, un matériau pourra générer des plasmons de surface si la partie réelle de sa permittivité relative est négative [26, 42]. Ceci est le cas des métaux dans le domaine visible et infrarouge.

En effet, la permittivité d'un métal est donnée par le modèle de Drude qui permet la description des propriétés optoélectroniques d'un système assimilé à un plasma, autrement dit un système constitué d'électrons libres de conduction et de charges positives. La permittivité relative d'un métal noble γ est exprimée comme suit [43] :

$$\varepsilon(\omega) = \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}\right) \quad \text{Equation 6}$$

Où ω_p est la pulsation plasma et γ une constante liée au parcours moyen des électrons de conduction dans le métal est donc au phénomène d'absorption.

Ainsi, la partie réelle d'un métal (notée ε_r) est négative lorsque $\omega < \omega_p^2 - \gamma^2$, condition réalisée dans le domaine UV-Vis jusqu'au moyen IR. En outre, il est également nécessaire que le métal absorbe le rayonnement exciteur le moins possible. Ainsi, la partie imaginaire de la permittivité relative (ε_i) doit être proche de zéro. Cette condition n'est malheureusement pas vérifiée dans le moyen IR.

Le choix du métal doit aussi tenir compte de l'application qui en sera faite ensuite, ainsi la toxicité, le coût, les possibilités de mise en forme ou encore la biocompatibilité du métal seront également des critères de choix. Ainsi, si l'or présente une grande résistance à l'oxydation et une bonne biocompatibilité il est également beaucoup plus cher que l'argent. Chaque application nécessite donc de choisir le métal le plus approprié.

Dans le cadre de ces travaux, le choix s'est porté sur l'or qui, en raison de ses bonnes propriétés plasmoniques et de sa résistance à l'oxydation, était le meilleur candidat pour une utilisation en milieu marin. De plus, il peut être aisément fonctionnalisé par des groupements thiols ou amine.

2.2.2 Morphologie et nanostructuration

Si l'on considère des nanoparticules isolées, il apparaît que la taille et la forme de ces dernières ont une influence sur la bande plasmon. La théorie de Mie est utilisée pour déterminer la fréquence de résonance plasmon pour une particule sphérique isolée. Celle-ci dépend de la taille des nanoparticules métalliques. Pour les particules de dimensions largement inférieures à la longueur d'onde, la formule suivante où C_{ext} est la section efficace d'extinction, a le rayon de la nanosphère, ε_m la permittivité relative du milieu homogène entourant la nanoparticule et ε_r et ε_i les parties réelles et imaginaires de la permittivité relative de la nanoparticule respectivement, permet d'obtenir la fréquence de résonance plasmon.

$$C_{ext} = \frac{24 \cdot \pi^2 \cdot a^3 \cdot \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \right] \quad \text{Equation 7}$$

En effet, la condition de résonance apparaît lorsque le dénominateur de cette équation est proche de zéro. Alors, la section efficace d'extinction est maximale. La résonance se produit lorsque :

$$\varepsilon_r = -2\varepsilon_m \quad \text{Equation 8}$$

La section efficace d'extinction est alors d'autant plus grande que la partie imaginaire de la permittivité relative du matériau est faible. Nous retrouvons ici les conditions édictées précédemment. Les matériaux plasmoniques doivent avoir une permittivité relative telles que sa partie réelle est négative et sa partie imaginaire proche de zéro.

Cependant, cette équation n'est plus valable lorsque les dimensions des particules métalliques augmentent. Il faut alors tenir compte des moments multipolaires. Ainsi, l'augmentation de la taille de la sphère va modifier à la fois l'absorption et la diffusion observées et donc l'extinction. Plus la taille des sphères métalliques augmente, plus la longueur d'onde où le maximum de l'extinction se produit augmente. Le maximum se décale donc vers le proche infrarouge, on parle alors de « red-shift ». L'intensité de l'extinction augmente également parallèlement à l'augmentation du diamètre de la sphère. De plus, la bande d'extinction s'élargit. Il est à noter également que l'augmentation de l'efficacité de la diffusion est plus rapide que celle de l'absorption. Ainsi, lorsque le diamètre de la sphère est supérieur à 100 nm, l'extinction est majoritairement due à la diffusion et non plus à l'absorption de la lumière [44].

L'étude de sphères de différentes dimensions a permis de mettre en avant l'influence de la taille des particules dans les phénomènes de plasmons de surface. La [Figure 125](#), par exemple, montre l'évolution des spectres d'extinction de nanosphères d'or et d'argent avec l'augmentation de leur taille.

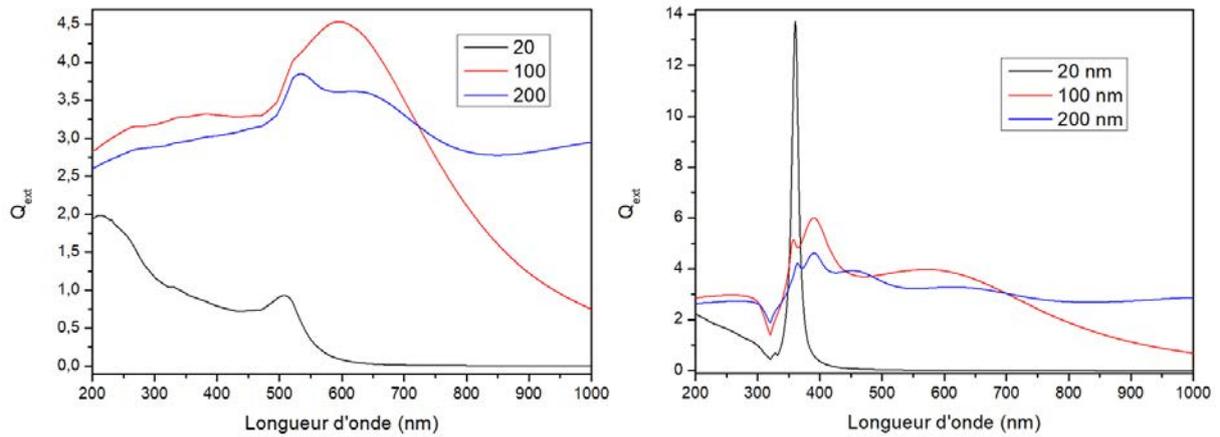
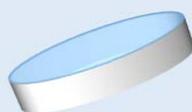
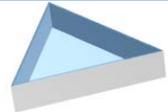


Figure 125 : Spectres d'extinction de nanosphères d'Or de rayon 20, 100 et 200 nm (à gauche) et de nanosphères d'Ag de mêmes rayons (à droite)

Cependant, ces particules isolées ne sont pas adaptées au domaine de l'infrarouge. Les nanoantennes en métaux nobles pour fonctionner dans les proche et moyen-IR doivent en effet s'appuyer sur leur forme géométrique et leur disposition spatiale les unes par rapport aux autres pour obtenir des résonances dans la gamme spectrale ciblée puisque leurs fréquences plasmoniques intrinsèques se situent dans le domaine spectral des UV ou du visible [45]. Ainsi, des structures métalliques de géométrie différente doivent être envisagées pour permettre l'amplification du champ électrique local dans le moyen infrarouge.

Les principales structures complexes utilisées comme nanoantennes du visible au moyen-IR sont les *nanorods*, les nanocoquilles ellipsoïdales, les nanocubes, les nanocoquilles sphériques, les nanotriangles et les nanoétoiles. Différentes méthodes analytiques et numériques ont été développées pour déterminer les propriétés optiques de ces nanoparticules afin de prédire la position de la fréquence de résonance des plasmons. En complément de ces simulations, les méthodes spectroscopiques permettent de mesurer expérimentalement la bande plasmon de ces nanoparticules.

Tableau 30 : Domaine spectral de la bande plasmon obtenu pour différents types de nanoparticules isolées d'or ou d'argent [44]

Type de structure	Bande plasmon (nm)	Morphologie	Référence
Nanosphère	360 – 560		Simulations (Mie Plot)
Nanorods	550 – 10000		[46, 47]
Nanocoquille ellipsoïdale	480 – 10000		[48, 49]
Nanocube	400 – 750		[50]
Nanocoquille sphérique	620 – 1250		[51, 52]
Nanotriangle	580 – 10000		[53, 54]

Le *Tableau 30* nous montre que certaines morphologies ne conviennent pas à des applications dans l'infrarouge. C'est le cas pour les nanosphères et les nanocubes qui ne peuvent s'utiliser que dans le domaine spectral du visible et donc plutôt employés pour le SERS. En règle générale, les nanoantennes de métaux nobles pour le moyen-IR ont des facteurs de formes élevés. Dans le cadre de l'effet SEIRA, les *nanorods* et les nanocoquilles sphériques semblent les plus adaptées. Il faut néanmoins tenir compte du fait que la morphologie des nanoparticules métalliques n'est pas l'unique critère qui détermine la position de la bande plasmon.

En effet, le couplage entre nanoparticules métalliques peut provoquer un décalage de la résonance plasmon vers le moyen infrarouge [55-57] et constitue donc une autre manière d'exalter le signal d'absorption de molécules dans le domaine infrarouge. Ainsi, il est possible d'utiliser des nanosphères métalliques dans ce domaine spectral à condition qu'elles ne soient séparées que de quelques nanomètres de distance.

Pour simplifier la compréhension des phénomènes, seul le cas de particules métalliques isolées a été considéré jusqu'à présent. Or, quand les nanoparticules sont suffisamment proches les unes des autres, apparaît un phénomène de couplage électromagnétique. Ce phénomène est non négligeable puisqu'il entraîne une forte augmentation de l'intensité du champ électrique local induit. Outre l'amélioration du champ électrique pour des surfaces fortement incurvées [58], l'écartement entre nano-antennes de taille nanométrique peut être utilisé pour augmenter encore le champ électrique et focaliser la lumière incidente sur des points chauds excessivement localisés [59, 60]. Ainsi, le champ électrique local sera d'autant plus intense que le point chaud sera étroit.

Pour une nanosphère, l'exaltation dépendra donc à la fois de son diamètre d et de la distance qui la sépare des autres nanoparticules D . L'exaltation du champ électrique local induit Ex_{El} peut ainsi s'exprimer avec l'équation suivante [42] :

$$Ex_{El} = \frac{(D+d)}{D} \quad \text{Equation 9}$$

Il s'agit ici de nanoparticules sphériques mais des comportements similaires ont été observés avec d'autres types de structures métalliques [42]. Ainsi, la [Figure 126](#) illustre l'influence du couplage de nanocoquilles d'Or sur leurs bandes d'extinction. Ces courbes ont été obtenues grâce à la méthode des FDTD (Finite Difference Time Domain).

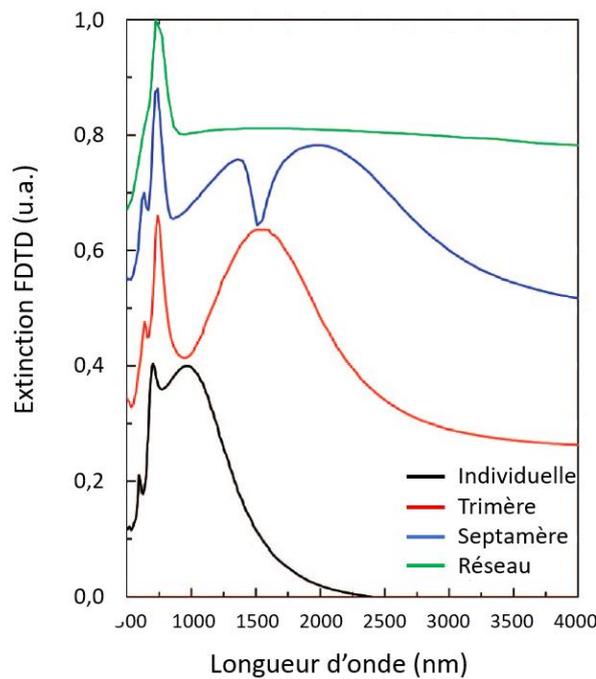


Figure 126 : Spectre d'extinction FDTD d'une nanocoquille individuelle (en noir), d'un trimère de nanocoquilles (en rouge), d'un septamère de nanocoquilles (en bleu) et d'un réseau de nanocoquilles (vert). Le rayon interne des nanocoquilles est de 150 nm tandis que leur rayon externe est de 172 nm. La distance inter-nanocoquilles est de 8 nm [42]

Le substrat choisi pour le dépôt des nanoparticules métalliques a lui aussi un impact important. En effet, pour pouvoir observer des phénomènes d'exaltation dans le domaine infrarouge, il est nécessaire que le substrat utilisé soit transparent dans ce domaine. De plus, les propriétés optoélectriques de chaque matériau sont différentes et influenceront la fréquence de résonance des plasmons et l'intensité et la position de la bande d'extinction seront liées à la permittivité du milieu environnant. Ainsi, pour une utilisation dans le domaine infrarouge, les substrats présentant de hauts indices de réfraction et des constantes diélectriques élevées sont à privilégier. Nos guides d'onde en verre de chalcogénure constituent donc de bons substrats potentiels.

2.3 Etats de l'art : couplage plasmons / guide d'onde intégré et effet SEIRA

Dans un contexte de demande croissante de capteurs intégrés pour des applications environnementales et biologiques, l'objectif de ces travaux est de concevoir et un microcomposant permettant de mettre en œuvre une technologie innovante : la spectroscopie infrarouge par ondes évanescentes amplifiée par des effets de plasmonique de surface.

En effet, l'effet SEIRA est utilisé dans de nombreux domaines comme le biomédical [61-66], l'électrochimie [67-70], pour la caractérisation de films minces [71-75], l'analyse de surface [16, 76] ou encore pour la détection de polluants [23] et de pesticides [77]. En 2012, O. Esteban *et al* ont prouvé que les concepts liés à la génération de plasmons de surface et leurs applications pour la mesure de l'index de réfraction pouvaient être étendus à un domaine spectral inhabituel tel que le moyen infrarouge [78]. Comme expliqué précédemment, l'intensité de l'exaltation est proportionnelle au rapport espacement/diamètre des nanoparticules métalliques. De nombreuses études ont porté sur les caractéristiques géométriques des nanoantennes métalliques (taille, espacement, forme) et leurs effets sur la résonance plasmonique [42, 79, 80]. Il a été par ailleurs prouvé que le seuil de percolation des nanoparticules métalliques est un paramètre clé pour la maîtrise des phénomènes d'exaltation de surface. Ainsi, pour des nanoparticules d'or de types îlots, il a été montré que le facteur d'exaltation de films discontinus était supérieur d'un ordre de grandeur à celui obtenu avec un film continu [81].

Les travaux de thèse de Frédéric Verger [44] ont notamment démontré que l'effet SEIRA pouvait être observé avec des nanoparticules d'or sur des verres de chalcogénures. En effet, le verre de trisulfure d'arsenic ou As_2S_3 a été utilisé comme substrat transparent dans l'infrarouge pour le dépôt des nanoparticules métalliques. La présence du soufre dans la structure atomique de ce verre assure une bonne accroche des nanoparticules d'or grâce à la formation d'une liaison Au-S. Des verres massifs de cette composition ont été synthétisés puis des disques ont été coupés à la scie à fil et polis mécaniquement afin d'obtenir un état de surface le plus lisse possible dans le but d'obtenir un dépôt d'or homogène en surface. Des couches minces d' As_2S_3 et de $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$ obtenues par pulvérisation cathodique RF magnétron ont également été utilisées comme substrats.

Le but de ces travaux étant la détection d'hydrocarbures possédant des liaisons C=C vers 1200 cm^{-1} , le choix de la morphologie des nanostructures métalliques s'est porté sur des *nanorods* d'environ $2,3\text{ }\mu\text{m}$ de longueur, 75 nm de largeur et 60 nm de hauteur sur le substrat As_2S_3 . Pour optimiser l'adhérence de l'or, une couche d'environ 3 nm de chrome a été déposée au préalable sur le substrat. Ces nanostructures ont été obtenues par lithographie par faisceau d'électrons (EBL).

En parallèle, des nanoparticules de types îlots de $20\text{ à }34\text{ nm}$ de diamètre pour une trentaine d'épaisseur et espacés de quelques nanomètres ont été déposés par pulvérisation cathodique sur couches minces d' As_2S_3 et de $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$.

Pour mettre en évidence des exaltations de surface, la molécule de 4-nitrothiophénol a été choisie. Il a ainsi été démontré que des nanoparticules d'or pulvérisées sur des verres et couches minces de chalcogénures (As_2S_3 et $Ge_{25}Sb_{10}Se_{65}$) exaltent l'absorption d'une monocouche de 4-nitrothiophénol avec un facteur d'exaltation maximal d'environ 25 pour des nanoparticules non percolées. Un facteur d'exaltation de l'ordre de 10^6 a quant à lui été estimé pour l'effet SEIRA observé avec les *nanorods* d'or. Or, ces nanostructures étaient distantes d'environ $1\text{ }\mu\text{m}$ donc non couplées. Ce qui signifie que l'exaltation pourrait être encore supérieure en augmentant la densité de ces nanostructures à la surface du verre, induisant ainsi un couplage.

Des phénomènes d'exaltation infrarouge ayant été démontrés sur des substrats ayant des compositions proches de celles utilisées pour la réalisation des guides d'ondes séléniures, il est apparu intéressant de tenter de coupler l'effet SEIRA à l'onde infrarouge se propageant dans ceux-ci en déposant des nanoparticules ou des nanostructures d'or sur ces derniers. Dans un premier temps, les objectifs à atteindre sont :

- la maîtrise du dépôt de nanoparticules et de nanostructures d'or,
- le contrôle de leur dimension et de leur espacement pour maximiser l'effet d'exaltation,

- la vérification qu'un phénomène d'exaltation SEIRA se produise bien avec le type de nanoparticules réalisées,
- la vérification de la présence d'effet d'exaltation en les couplant avec une onde évanescente IR à la surface du guide d'onde séléniures.

Ainsi, il faut premièrement travailler sur le dépôt des nanoantennes d'or de façon à ce que soit obtenues, de manière répétable, des nanoparticules ou nanostructures de dimensions choisies. Leur accroche sur la couche de Se-4 doit être également vérifiée. Ensuite, le dépôt d'or devra être gravé ou effectué directement sur guide d'onde gravé. Pour finir, la résonance plasmonique générée par l'interaction de l'onde IR et des nanoantennes d'or devra amplifier le signal d'absorption IR des molécules au voisinage des nanoparticules sans toutefois absorber totalement l'onde IR se propageant pour que la détection soit toujours possible.

3. Dépôts de nanoparticules et fabrication de nanostructure d'or

3.1 Dépôts de nanoparticules d'or par dépôts physiques en phase vapeur

Les dépôts physiques en phase vapeur (Physical Vapor Deposition, PVD) consistent à déposer une couche mince à basse pression dans une enceinte sous vide. Ces dépôts se différencient des dépôts chimiques en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) par la façon dont est produite la vapeur. En effet, dans le cas des dépôts chimiques elle résulte d'une réaction chimique tandis que pour les dépôts physiques elle est produite par un phénomène physique tel que la pulvérisation ou l'évaporation thermique par exemple. Les épaisseurs déposées par dépôts physiques sont généralement comprises entre quelques nanomètres et une dizaine de micromètres. Ces techniques mettent en œuvre trois composantes principales :

- Une source : endroit où l'espèce à déposer est concentrée et où a lieu le phénomène physique de base.
- Un substrat : endroit où l'espèce à déposer vient se condenser formant des germes qui vont se développer jusqu'à former une couche mince.
- Un milieu : lieu de transfert de l'espèce à déposer qui peut également être le terrain de réactions chimiques entre les éléments de l'espèce à déposer et un gaz dans le cas de dépôts réactifs.

Ces dépôts ont ainsi en commun les trois étapes nécessaires à la formation d'un dépôt en couche mince :

- Création de la ou des espèces à déposer que ce soient des atomes, des molécules ou des clusters.
- Transport de ces espèces de la source vers le substrat
- Dépôt des espèces sur le substrat et croissance de la couche

Les applications des dépôts physiques en phase vapeur sont nombreuses. On peut citer notamment la protection contre la corrosion, la diminution des coefficients de frottement (engrenage), l'augmentation de la dureté de surface ou encore la protection antibactérienne par exemple.

3.1.1 Dépôt par évaporation assistée par canon à électrons

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Pardubice, des nanoparticules d'or y ont été déposées par évaporation assistée par canon à électrons sur différents substrats par Petr Němec, Emeline Baudet et leurs collègues. Le dépôt par évaporation assistée par canon à électrons ou Electron beam physical vapor deposition (EBPVD) est une forme de dépôt physique en phase gazeuse dans laquelle une cible est disposée sur une anode dans une enceinte sous vide poussé. Cette cible est bombardée par un faisceau d'électrons émis généralement par un filament de tungstène chargé. Les éléments arrachés de la cible vont ensuite se déposer sur un substrat placé dans l'enceinte. La pression dans l'enceinte d'un système EBPVD est communément d'environ 10^{-2} Pa (10^{-4} mbar). Le matériau à évaporer est sous forme de lingot. Il peut y avoir jusqu'à six canons à électrons, ayant une puissance comprise entre quelques dizaines et des centaines de kW. Le faisceau d'électrons généré est accéléré à une énergie cinétique élevée et concentré sur la cible. Lorsque la tension d'accélération est élevée (comprise entre 20 kV - 25 kV) et l'intensité du faisceau de quelques ampères, l'énergie cinétique des électrons est presque totalement convertie en énergie thermique. Ainsi, lorsque le faisceau frappe la surface du matériau cible, la température de surface de ce dernier augmente jusqu'à la formation de liquide, le matériau étant ensuite évaporé. Le matériau à déposer est contenu dans un creuset refroidi par circulation d'eau. La vitesse de dépôt est comprise entre environ 1 nm par minute et quelques micromètres par minute. Ce processus offre un contrôle structural et morphologique du film. Le schéma de principe de cette méthode de dépôt est présenté sur la [Figure 127](#).

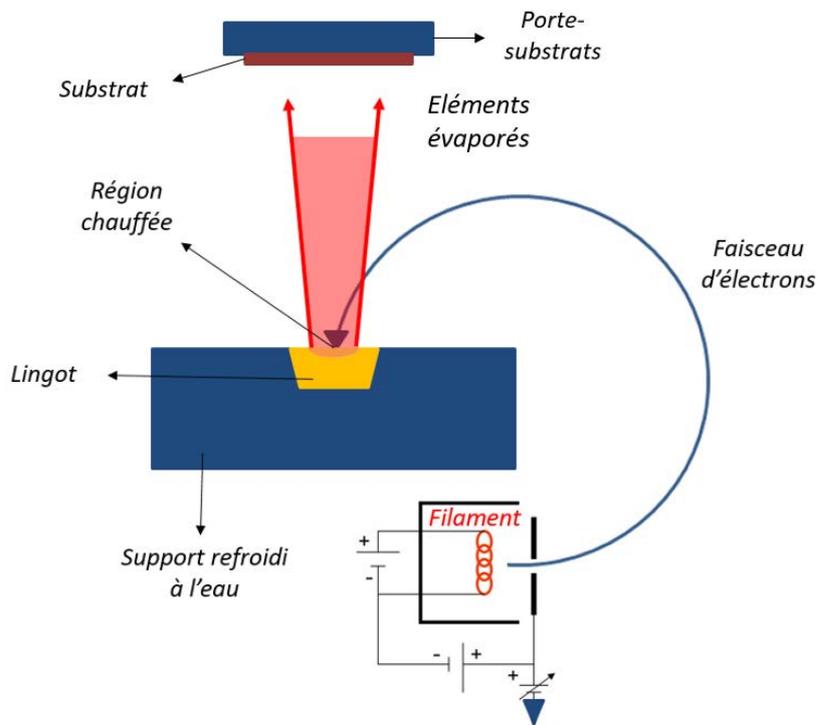


Figure 127 : Schéma de principe de l'évaporation assistée par canon à électrons

Des travaux d'optimisation ont été menés pour obtenir des nanoparticules de types îlots en se plaçant juste avant le seuil de percolation pour maximiser le couplage des nanoparticules. Ces études utilisant la conductimétrie ex-situ et l'AFM ont conclu à une taille de nanoparticules optimale

d'environ 15 - 20 nm. Néanmoins, un suivi conductimétrique *in situ* n'étant pas possible, il était difficile de situer avec une grande précision le seuil de percolation lors du dépôt.

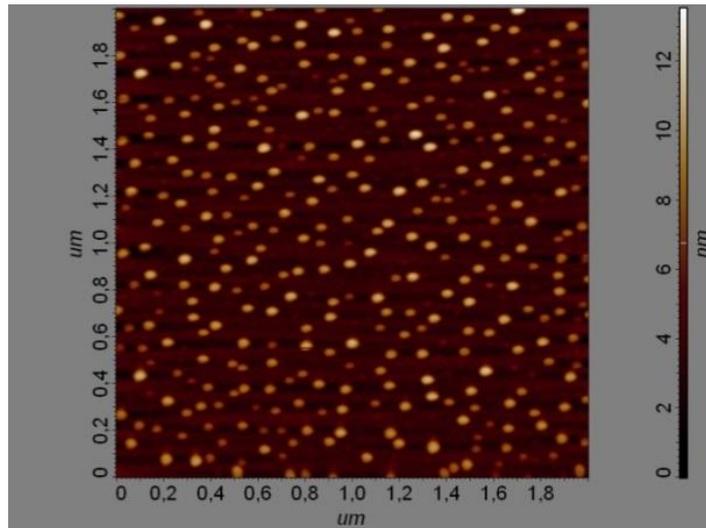


Figure 128 : Image AFM de nanoparticules d'or de 15 nm déposées sur couche mince de verre de chalcogénures (RMS = 0,4 nm)

De telles nanoparticules ont été déposées sur des couches minces de Se-4, des structures Se-2/Se-4, des substrats de ZnSe et des prismes de ZnSe pour permettre différentes analyses comme l'analyse de la rugosité de surface par AFM par exemple (Figure 128).

3.1.2 Dépôt par évaporation, ablation laser pulsée et pulvérisation cathodique

Dans le but d'optimiser le dépôt de nanoparticules d'or sur couches de séléniures par méthodes de dépôt physique en phase vapeur (PVD, Physical Vapor Deposition), j'ai pu réaliser au cours de ma thèse un séjour de deux mois au sein du laboratoire de l'Institut de Physique de l'Académie Tchèque des Sciences à Prague. Les différents dépôts effectués dans ce laboratoire ont été réalisés avec l'aide de Jiří Bulíř, Michal Novotný et Ján Lančok. L'objectif de ce séjour était de déposer par des techniques PVD différentes des nanoparticules d'or et de caractériser les dépôts *in-situ* (indices de réfraction, épaisseur, résistivité). Des études préalables ont montré que l'effet SEIRA obtenu par dépôt de nanostructures d'or sur films de verres de chalcogénures était maximal lorsque l'on se situait légèrement en amont du seuil de percolation avec des tailles de nanoparticules de l'ordre de 20 nm. Ainsi, pouvoir suivre la résistivité au cours du dépôt permet de contrôler les paramètres de dépôt au mieux afin de définir précisément le seuil de percolation *in situ* ceci afin d'obtenir des nanoparticules de taille optimale et séparées par un gap réduit à quelques nanomètres pour maximiser l'amplification du signal d'absorption des molécules polluantes *in fine*.

Ainsi, des substrats de silicium de deux pouces ont été recouverts de couches minces de séléniures Se-4 par pulvérisation cathodique RF magnétron à Rennes et apportés à Prague pour le dépôt des nanoparticules d'or sur ces couches chalcogénures. Premièrement, les substrats ont été clivés en quatre chacun afin d'obtenir des échantillons d'environ 15 x 15 mm (Figure 129-a). Le suivi par conductimétrie nécessitant des points de conduction aux extrémités des échantillons, un dépôt d'or a été effectué sur ces dernières. Pour ce faire, les échantillons ont été placés sur un support et leurs centres protégés par du papier aluminium sur environ 0,8 cm (Figure 129-b).

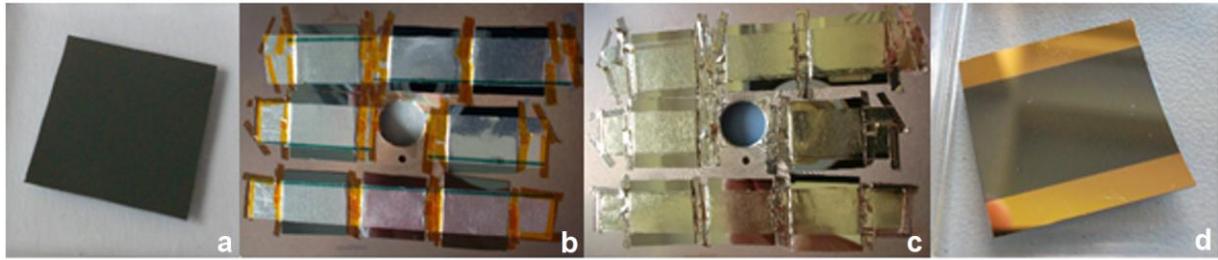


Figure 129 : Photos des différentes étapes pour obtenir un échantillon adapté aux suivis *in situ* : clivage(a), protection du milieu des échantillons (b), dépôt d'or (c), retrait de la protection (d)

Le dépôt a été réalisé par pulvérisation cathodique sous une pression en argon de 1 Pa (1.10^{-2} mbar) avec une tension appliquée sur la cible d'Au de 100 W pendant 120 s. L'épaisseur de la couche d'Au sur les extrémités ainsi obtenue est d'environ 100 nm. Les échantillons ainsi préparés (Figure 129-d) ont ensuite été placés individuellement sur les porte-échantillons puis dans l'enceinte des machines d'évaporation, d'ablation laser et de pulvérisation. Les porte-échantillons en question sont montrés sur la Figure 130.

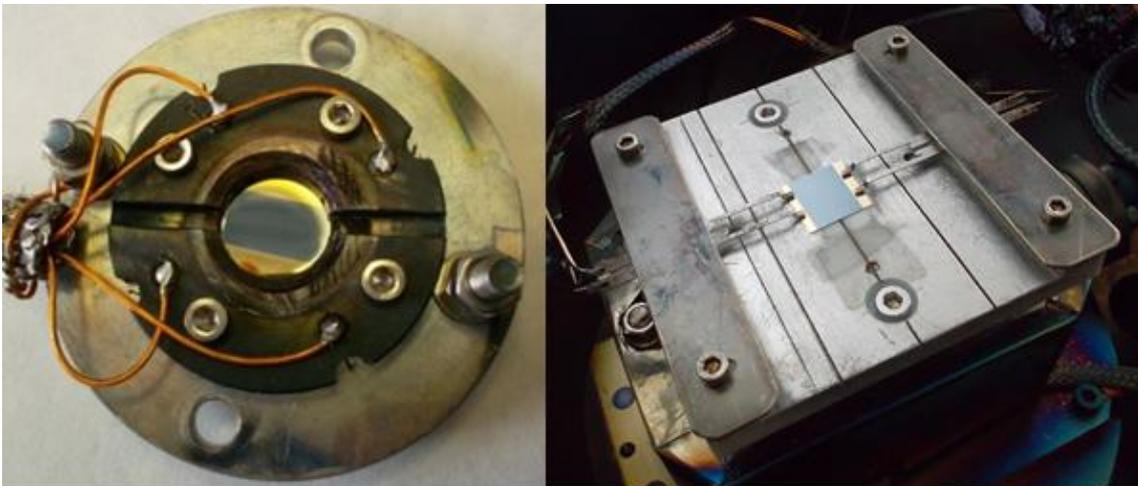


Figure 130 : Porte-échantillon pour l'évaporation et l'ablation laser pulsée (à gauche) et pour la pulvérisation cathodique (à droite)

Les deux types de support possèdent quatre points de conduction pour le suivi *in situ*. Par la méthode de mesure dite des « quatre pointes » dont les pointes alignées deux à deux sont mises en contact avec les deux électrodes constituées par les deux bandes d'or déposées préalablement sur les échantillons de couche séléniures (Figure 131). Le courant alternatif est envoyé entre les pointes 1 et 4 et la tension est mesurée entre les pointes 2 et 3 par un multimètre. Dans notre cas l'échelle de résistance analysée va d'environ 10 ohm jusqu'à 1 Gohm. Cette valeur correspond à la limite mesurable de l'appareillage

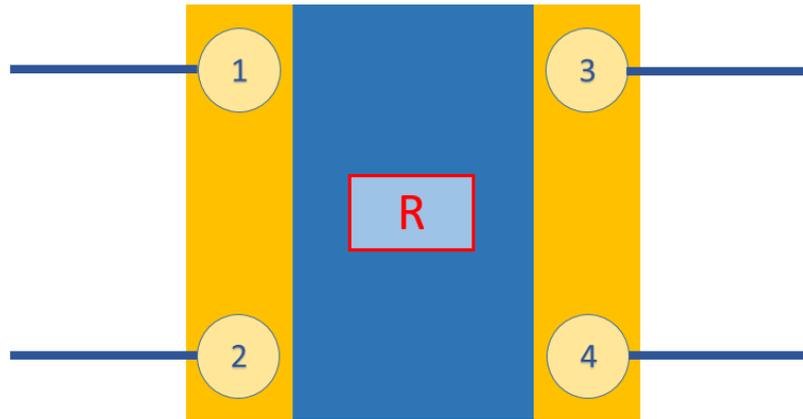


Figure 131 : Schéma de principe de la mesure de résistance d'un échantillon par la méthode quatre points

Avant de lancer le dépôt d'or, il faut vérifier que les contacts s'effectuent correctement. La résistance entre les points de contact 1-4 et 2-3 doit être maximale, autrement dit de 1 Gohm. A l'inverse la résistance doit être très faible entre les points de contact 3-4 et 1-2 (ici environ 7 Ohm).

Nous allons nous intéresser maintenant à chacune de ces méthodes de dépôt successivement.

❖ Evaporation

Le dépôt de couches minces sous vide par évaporation consiste à chauffer le matériau à déposer de sorte à ce qu'il se vaporise et vienne ensuite se condenser sur la surface du substrat. Cette technique nécessite l'utilisation de matériaux à forte conductibilité thermique. C'est donc une technique de dépôt particulièrement appropriée aux métaux. La vitesse d'évaporation est donnée par la formule de Langmuir donnée ci-dessous.

$$W = 0,0585 P \left(\frac{M}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation 10}$$

W représente la quantité de matériau évaporé par unité de temps, P la pression de ce matériau exprimée en Torr (1 Torr \approx 1,33 mbar), M son poids moléculaire et T la température absolue en degrés Kelvin. Les matériaux doivent être chauffés à des températures amenant leur pression de vapeur à une valeur d'au moins 10^{-2} Torr ($\approx 13,30 \cdot 10^{-3}$ mbar) afin d'obtenir des vitesses d'évaporation adéquates. Pour l'or, cela correspond à une température de 1400 °C minimum. Les atomes ou molécules évaporés se déplacent linéairement en quittant la surface, plus la pression est basse, plus les trajectoires sont rectilignes. Effectivement, les évaporations sont réalisées sous vide à des pressions comprises entre 10^{-4} et quelques 10^{-7} Torr (ce qui fait, en ordre de grandeur, environ $10^{-4} - 10^{-7}$ mbar soit environ $10^{-2} - 10^{-5}$ Pa) [82]. La plupart des enceintes d'évaporation est conçue de façon à ce que la distance entre la source et le substrat soit inférieure au libre parcours moyen des éléments présents dans l'enceinte. Ainsi, les éléments évaporés n'entrent pas en collisions avec les éléments (atomes ou molécules) du gaz résiduel. Pour obtenir des dépôts homogènes et adhérents, il est conseillé de placer les substrats quasiment perpendiculaires au flux de vapeur et de leur imposer un mouvement de rotation ainsi qu'un mouvement de translation par rapport à la source. Le point faible de cette méthode est que l'énergie des particules évaporées est relativement faible ce qui peut entraîner une adhérence médiocre sur le substrat.

Les procédés de chauffage des matériaux sources sont multiples, effet Joules, induction, canon à électrons, bombardement ionique ou encore faisceau laser. Pour cette étude, l'or a été déposé dans un creuset en tungstène puis chauffé par induction jusqu'à sa température d'évaporation. La pression dans l'enceinte était d'environ 6.10^{-5} Pa (6.10^{-7} mbar) et la tension appliquée au filament d'1 kV.

Le suivi par ellipsométrie n'était possible que pour les dépôts par pulvérisation cathodique étant donné que l'ellipsomètre était intégré sur ce bâti. Le suivi conductimétrique quant à lui donnait des résultats répétables entre chaque échantillon. Cependant, ils montraient une diminution lente et constante de la résistivité ce qui ne correspondait pas à un dépôt de nanoparticules d'or suivi de la percolation de ces dernières. L'analyse *a posteriori* par ellipsométrie des échantillons a montré qu'il n'y avait pas d'or à la surface des échantillons. En effet, les courbes obtenues avec un substrat nu et avec l'échantillon après dépôt correspondent toutes les deux au même modèle (Figure 132). Ainsi, la puissance pouvant être appliquée devait être trop faible pour évaporer l'or et les variations de résistivité observées sûrement dues à une modification des propriétés du substrat par la chaleur. Peu d'essais ont pu être réalisés avec cette technique de dépôt pour des raisons matérielles (pompe à vide défectueuse, livraison du creuset approprié pour l'évaporation d'Au retardée).

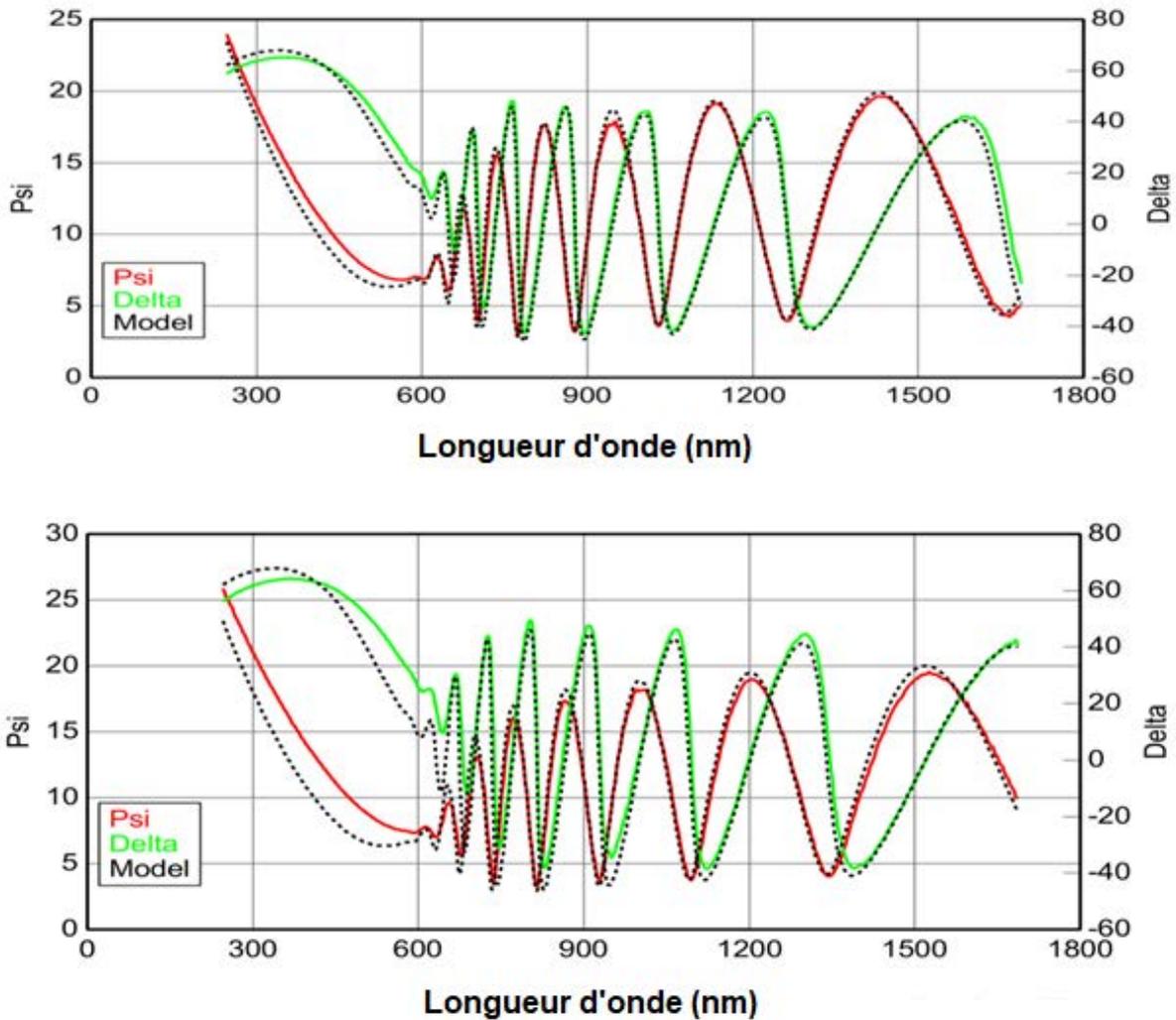


Figure 132 : Courbes ellipsométriques obtenues avec un échantillon Se-4 sur Si avant dépôt d'or (en haut) et avec un échantillon Se-4 sur Si après dépôt d'or par évaporation (en bas)

❖ Ablation laser pulsée

L'ablation laser pulsé, ou Pulsed Laser Deposition (PLD) en anglais, est une méthode de dépôt qui, comme son nom l'indique, met en jeu un laser impulsionnel (impulsion de l'ordre de la nanoseconde) de forte énergie pour fondre et évaporer des matériaux. Lorsque la densité d'énergie ou fluence est suffisamment élevée, l'interaction laser-cible va permettre l'éjection d'une certaine quantité de matière sous forme d'un plasma. Dans un premier temps, les particules éjectées lors de l'irradiation laser sont confinées près de la surface de la cible. Elles constituent alors ce que l'on appelle la couche de Knudsen. Cette couche est majoritairement composée d'ions et d'électrons mais également d'atomes neutres et de particules diatomiques par exemple. Les dimensions de cette couche sont identiques à celles du spot laser (ici, 1,2 cm de diamètre). La couche de Knudsen étant relativement dense, il s'y produit un grand nombre de collisions entre les particules ce qui conduit à une élévation de la température au niveau de la source. Sous l'effet des collisions et de l'absorption du faisceau laser, la couche de Knudsen va s'ioniser et un plasma, nommé « plume » va se former. C'est l'expansion de ce dernier qui va alors permettre le transfert des particules jusqu'à la surface du substrat (Figure 133).

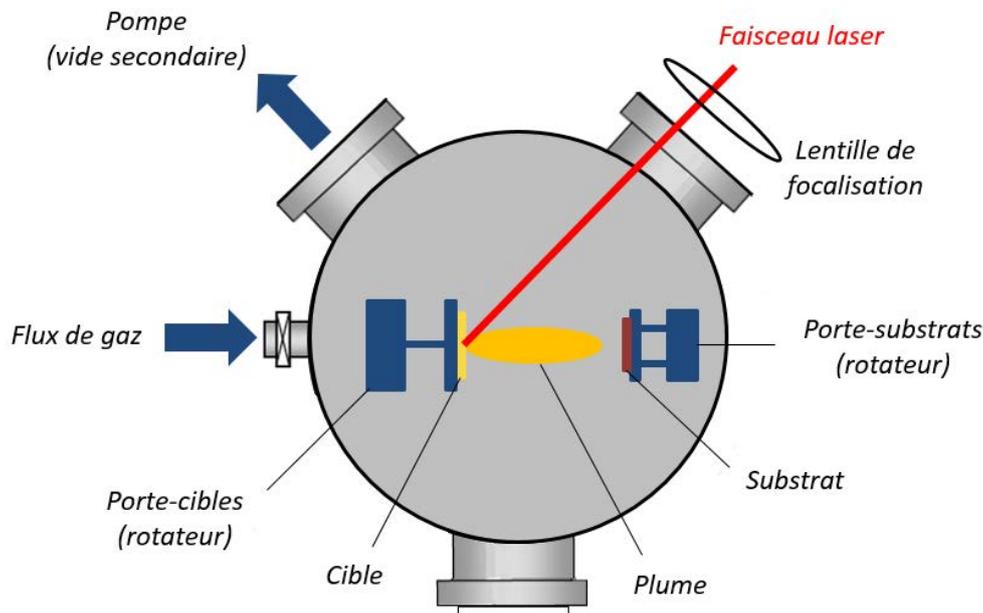


Figure 133 : Schéma de principe de l'ablation laser pulsée

Cette technique nécessite d'avoir un laser dont la longueur d'onde est compatible avec la bande d'absorption du matériau à évaporer. Ce procédé permet le dépôt d'une large gamme de matériaux de haute pureté à température ambiante rendant ainsi possible le revêtement sur une grande diversité de substrats. Il permet également de réaliser des dépôts de matériaux complexes tels que les supraconducteurs, les matériaux ferromagnétiques ou encore ferroélectriques.



Figure 134 : Images de l'intérieur de l'enceinte du bâti d'évaporation et d'ablation laser pulsée

La fréquence du laser était fixée à 1 Hz pour tous les dépôts par ablation laser pulsée. En ce qui concerne les autres paramètres de dépôts, ils sont regroupés dans le [Tableau 31](#) ci-dessous. L'énergie de surface a été calculée grâce aux dimensions du spot pour être d'environ $4,76 \text{ J/cm}^2$. La rugosité de certains échantillons a été ensuite mesurée par AFM.

Tableau 31 : Paramètres de dépôts utilisés pour les dépôts par ablation laser pulsée et rugosité mesurée

Echantillon	P_{initiale} (Pa)	P_{laser} (mJ)	Temps de dépôts (s)	Rugosité (nm)
100317-3-1	$5,8 \cdot 10^{-5}$	50,8	> 120	/
100117-1-1	$6,5 \cdot 10^{-4}$	51,8	90	0,3
100117-1-2	$1,9 \cdot 10^{-4}$	50,4	62	0,4
100117-1-3	$1,6 \cdot 10^{-4}$	50,3	100	0,3
100117-1-4	$1,8 \cdot 10^{-4}$	51,2	80	0,3

Les résultats sous suivi conductimétrique était cette fois-ci cohérents et nous ont permis d'estimer que le seuil de percolation était atteint après un temps de dépôt d'environ 100 s. Ainsi, nous avons effectués des dépôts avec de temps de dépôts autour de 100 s. En nous plaçant avant le seuil de percolation, nous avons bien obtenu des nanoparticules séparées mais de très petites tailles (moins de 5 nm).

❖ *Pulvérisation cathodique RF*

Le principe de cette méthode de dépôt ayant été détaillé dans le chapitre 2, nous ne l'aborderons pas ici. La pression d'argon dans l'enceinte a été fixée à 1 Pa (10^{-2} mbar) ce qui correspondait à un flux de 12 sccm.

Tableau 32 : Paramètres de dépôt utilisés pour les dépôts par pulvérisation cathodique et rugosité obtenue

Echantillon	P_{initiale} (Pa/mbar)	P_{RF} (W)	Temps de dépôts (s)	Rugosité (nm)
160317-2-1	$7,0 \cdot 10^{-5} / 7,0 \cdot 10^{-7}$	50	60	/
160317-2-2	$7,7 \cdot 10^{-5} / 7,7 \cdot 10^{-7}$	50	60	/
160317-2-3	$3,0 \cdot 10^{-5} / 3,0 \cdot 10^{-7}$	50	120 (5 ON / 5 OFF)	/
160317-2-4	$5,0 \cdot 10^{-5} / 5,0 \cdot 10^{-7}$	50	5	1
020317-1-1	$6,5 \cdot 10^{-5} / 6,5 \cdot 10^{-7}$	50	10	0,7
020317-1-2	$2,5 \cdot 10^{-5} / 2,5 \cdot 10^{-7}$	25	20	0,9
020317-1-3	$2,5 \cdot 10^{-5} / 2,5 \cdot 10^{-5}$	25	10	0,9
020317-1-4	$5,5 \cdot 10^{-5} / 5,5 \cdot 10^{-7}$	25	30	0,8
100317-1-1	$1,8 \cdot 10^{-4} / 1,8 \cdot 10^{-6}$	10	65	/
100317-1-2	$1,8 \cdot 10^{-4} / 1,8 \cdot 10^{-6}$	15	120	1,2

Les résultats ellipsométriques confirment la présence d'or. Sa présence est même visible à l'œil nu comme vous pouvez le constater sur la [Figure 135](#) où un dépôt plus clair est visible sur la couche de Se-4.



Figure 135 : Photo du premier échantillon à avoir été recouvert d'or ($P_{\text{RF}} = 50 \text{ W}$, $t = 60 \text{ s}$) (à gauche) et d'un échantillon sans film d'or (à droite)

Cependant, sur les premiers dépôts où la puissance appliquée sur la cible est élevée, il semblerait qu'un film très mince mais continu ou quasi-continu ait été déposé. Seul le dépôt où la puissance appliquée sur la cible d'Or était de 50 W mais où le temps de dépôt était de seulement 5 s a donné des nanoparticules séparées ([Figure 136](#)).

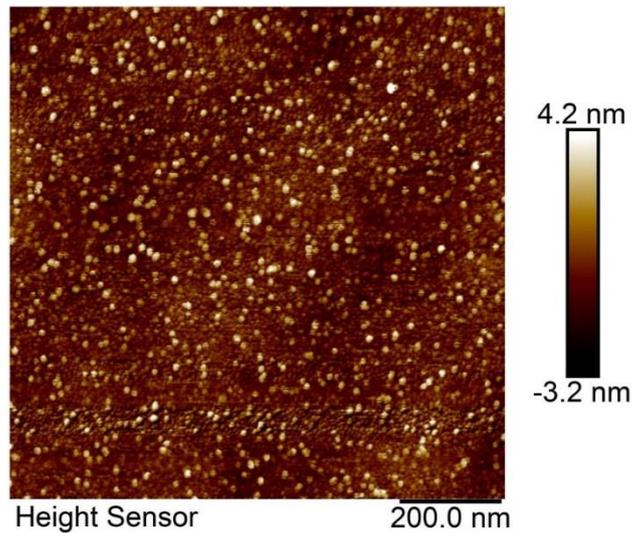


Figure 136 : Image AFM de nanoparticules d'or d'environ 5 nm déposées sur couche mince de verre de chalcogénures (RMS = 1 nm)

Les nanoparticules observées sont de l'ordre de 5 nm en utilisant ces paramètres de dépôt. Il a alors été décidé de diminuer la puissance appliquée sur la cible pour essayer d'obtenir des nanoparticules séparées de plus grande dimensions. En effet, l'abaissement de la puissance a conduit à la formation de nanoparticules séparées les unes des autres. Malheureusement, le suivi conductimétrique qui devait nous donner l'indication sur le moment exact où le seuil de percolation était franchi n'a pas fourni les résultats escomptés. En effet, alors qu'une diminution de la résistivité au cours du dépôt avec une chute drastique au passage du seuil était attendue, la résistivité augmentait parfois au début du dépôt pour diminuer ensuite ou non. De plus, les résultats ne suivaient aucune tendance commune entre les différents échantillons. L'hypothèse émise est que le plasma à proximité de la surface créait des interférences ou dégradait la surface du substrat induisant des changements de résistivité. Ci-dessous, la courbe obtenue pour le premier dépôt (échantillon 160317-2-1) réalisé par pulvérisation cathodique. Bien que l'augmentation drastique de la résistivité au début du dépôt est inexpliquée, cette courbe est l'une des plus cohérentes obtenues puisque à la fin du dépôt la résistivité est quasi-nulle, ce qui correspond bien au film mince continu d'or réellement obtenu.

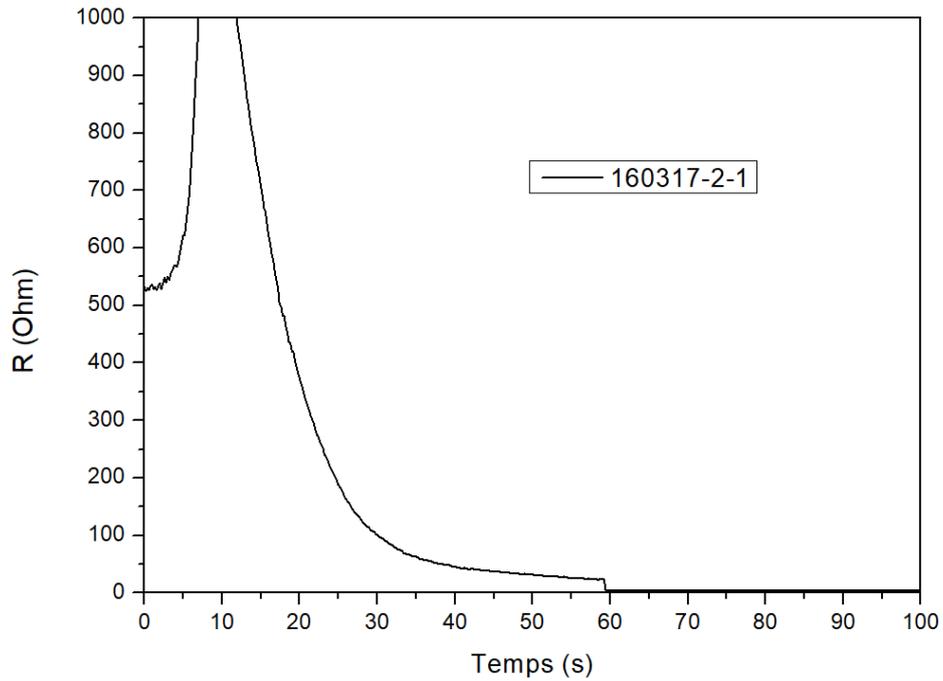


Figure 137 : Courbe représentant la résistivité en fonction du temps lors du premier dépôt par pulvérisation (50 W, 60 s)

Ainsi, il nous fallait attendre les analyses après dépôt pour connaître la taille des nanoparticules déposées et savoir si elles étaient bien isolées ou percolées. De par ce fait, la mobilité a pris fin avant que l'optimisation est aboutie. Néanmoins, l'abaissement de la puissance a permis d'obtenir des nanoparticules isolées et en jouant sur le paramètre temps de dépôts, des nanoparticules de taille un peu plus importante ont finalement été obtenues (Figure 138). Si les nanoparticules sont encore un peu trop espacées pour que se crée un couplage, les derniers paramètres de dépôt utilisés sont proches des paramètres pour un dépôt optimisé. De plus, ces dépôts de nanoparticules d'or sur couches minces de Se-4 permettront de réaliser des expériences de fonctionnalisation de surface.

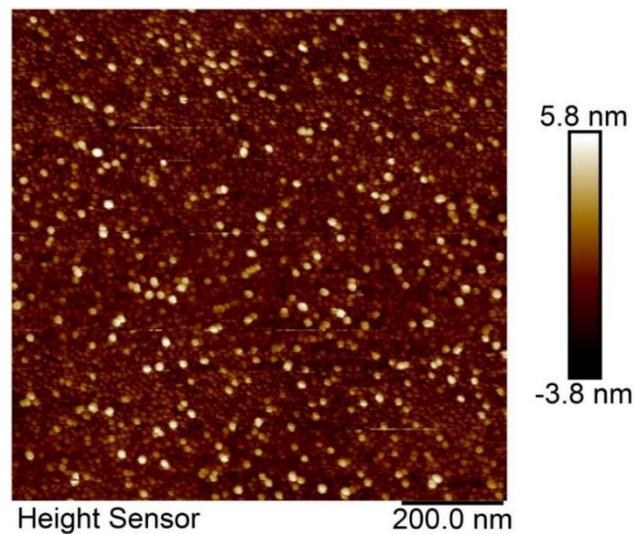


Figure 138 : Image AFM de nanoparticules d'or déposées sur couche mince de verre de chalcogénures (PRF = 15 W, 120 s, RMS = 1,2 nm)

3.2 Fabrication de nanostructure d'or (UTT)

En parallèle de ces dépôts physiques en phase vapeur, des structures d'or ont également été déposées à l'Université de Technologie de Troyes (UTT) par Timothée Toury, Gilles Lerondel et leurs collègues, dans le cadre d'une collaboration sur un projet ANR (Louise, 2015-2019). Des nanostructures d'aluminium et d'or ont ainsi été déposées sur des substrats de Si et des substrats de Si recouvert d'une structure planaire Se-2/Se-4. Le but étant de déterminer quelles sont les structures les plus résonnantes en infrarouge.

Les structures ont été déposée en utilisant la technique de lithographie par interférence (Laser Interference Lithography, LIL) sur résine bicouche suivie d'un lift-off. La lithographie par interférence laser est une technique de définition de motifs capable de définir des motifs périodiques micrométriques et submicrométriques (de l'ordre de 100 nm) sur de grandes surfaces sans les limites des systèmes lithographiques conventionnels. De plus, la profondeur de champ est illimitée. Cette technique ne peut produire que des structures périodiques.

La lithographie par interférence présente deux avantages principaux par rapport aux techniques de fabrication comme la lithographie par faisceau d'électrons et l'écriture laser par exemple :

- La lithographie par interférence permet le traitement d'un substrat complet avec une seule exposition.
- Elle offre la possibilité de réaliser des surfaces homogènes micro et submicrométriques structurées sur des surfaces de plus d'un mètre carré, ce qui est impossible ou extrêmement long et coûteux en temps et en argent avec d'autres technologies de structuration.

Cette technique est réalisée à l'aide d'un interféromètre à grande échelle. La première étape consiste à diviser le faisceau laser en deux faisceaux laser égaux qui sont dirigés par des miroirs et élargis par des lentilles. Des filtres spatiaux sont montés derrière les lentilles pour éviter les effets d'interférences parasites dus à des particules de poussière ou des défauts sur les composants optiques. Un substrat revêtu d'une résine photosensible est alors monté dans un support et positionné dans la zone où les deux faisceaux laser se superposent. Ainsi, la photo-résine est exposée via le modèle d'interférence qui détermine le profil de relief de la surface de la résine après le développement.

Le procédé lift-off quant à lui est fréquemment utilisé car il est simple d'implémentation et permet d'éviter la gravure chimique qui conduit souvent à une surgravure. Ce procédé évite également les nettoyages à base de solution acide qui ne sont pas compatibles avec tous les matériaux. Il consiste premièrement à déposer une résine négative sur le substrat et à l'insoler afin d'obtenir les motifs souhaités. Le fait d'utiliser une résine négative permet d'obtenir un angle négatif (*Figure 139-a*). Le dépôt du métal est alors effectué sur la totalité du substrat, parties recouvertes par la résine et non protégées. L'épaisseur de la couche de métal déposée ne doit pas dépasser la moitié de celle de la couche de résine de façon à ce qu'un solvant (généralement de l'acétone) puisse être inséré au niveau des discontinuités de la couche métallique. Ainsi, la couche de métal se trouvant sur la résine est retirée en même temps que cette dernière et il ne reste que les motifs directement déposés sur le substrat (*Figure 139*). Il est nécessaire que le métal déposé présente une adhérence forte avec le substrat pour que la couche déposée sur ce dernier ne se décolle pas lors du retrait de la résine.

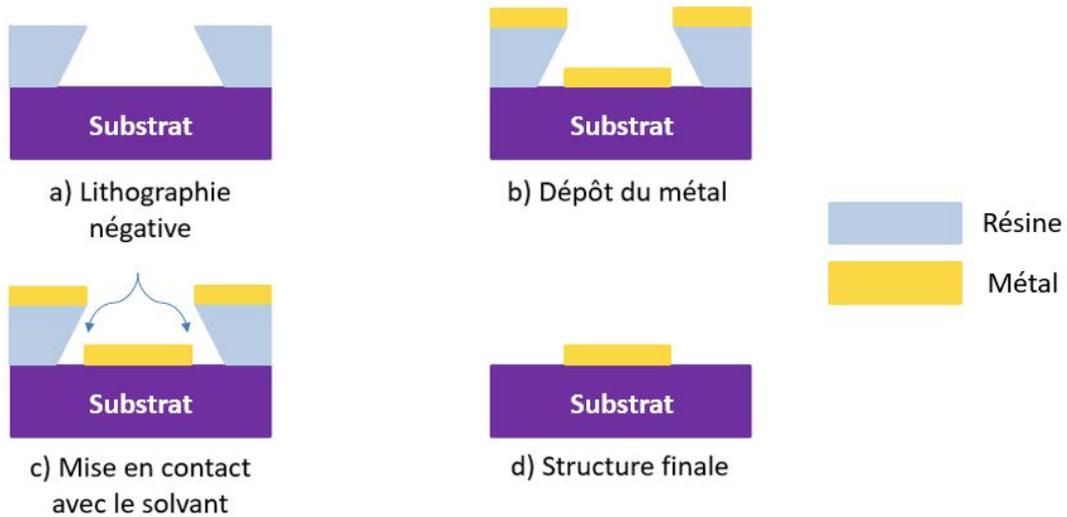


Figure 139 : Schéma de principe du procédé lift-off

Dans le cadre de cette étude une technologie lift-off spécifique a été utilisée. En effet, en utilisant une double couche de résine, il est possible d'inverser le profil sans risquer de déposer une couche continue de métal (Figure 140). Ainsi, le procédé est optimisé et permet l'obtention de structures avec des flancs bien rectilignes, sans décollement sur les bords.

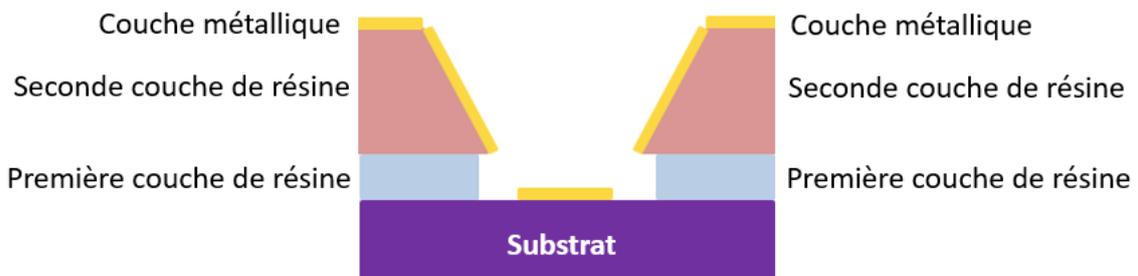


Figure 140 : Schéma de principe du procédé de lift-off optimisé

Plusieurs échantillons ont ainsi été réalisés parmi lesquels ceux décrits dans le Tableau 33 et montrés en Figure 141 ont été envoyés à l'Ifremer pour être caractérisés par transmission infrarouge.

Tableau 33 : Echantillons comportant des plots d'or et d'aluminium déposés à l'UTT et leurs caractéristiques

Nom d'échantillon	Substrat	Métal/ Épaisseur (nm)	Période (μm)	Diamètre (μm)
L 10	Si	Cr (2) + Au (45)	2	1,4
L 18	Si	Cr (2) + Al (45)	2	1,2
L 24	Si/Se2-Se4	Cr (2) + Au (45)	2	1,47
L 25	Si/Se2-Se4	Cr (2) + Au (45)	2	1,88

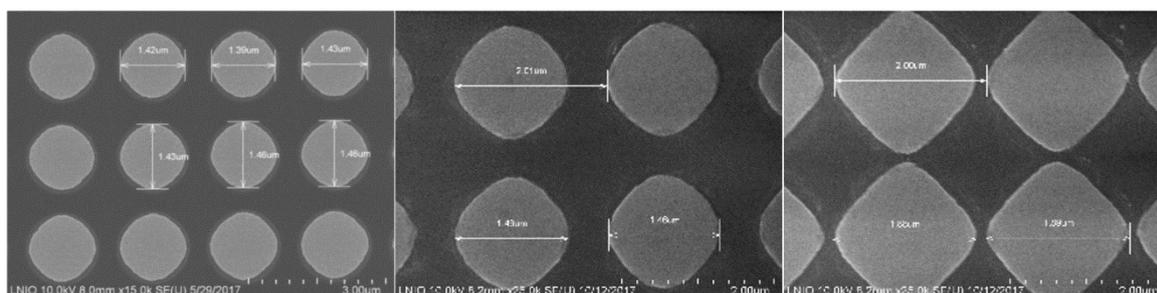


Figure 141 : Image MEB des échantillons L 10, L 24 et L 25 fabriqués à l'UTT

De plus, de nouvelles formes de nanoparticules ont été récemment déposées à l'UTT et seront à tester prochainement, leur morphologie et leur dimension étant différentes des précédentes structures réalisées. Les caractéristiques de ces nouvelles nanoparticules d'or sont présentées dans le [Tableau 34](#) et sur la [Figure 142](#).

Tableau 34 : Derniers designs de structures réalisés à l'UTT : réseau d'ellipses

Nom d'échantillon	Substrat	Métal/ Épaisseur (nm)	Période (μm)	Diamètre (μm)
L 27	Si/Se2-Se4	Cr (2) + Au (30)	4,5 / 2	1,1 / 0,6
L 28	Si/Se2-Se4	Cr (2) + Al (30)	4,5 / 2	1,4 / 0,9

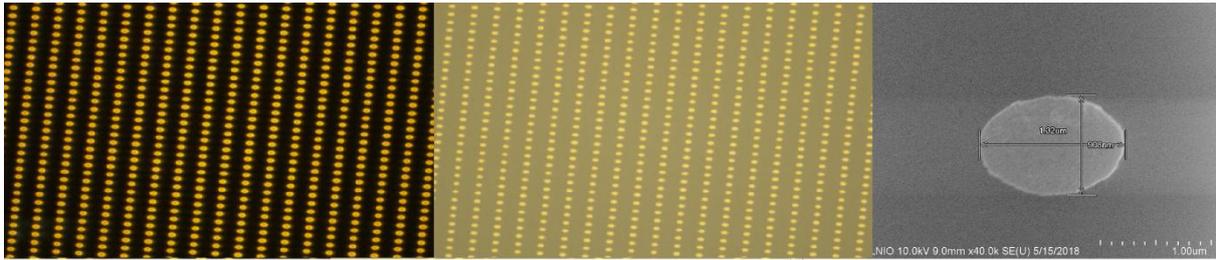


Figure 142 : Images optiques en champ sombre (à gauche) et champ clair (au centre) et image MEB (à droite) de l'échantillon L 28 réalisé à l'UTT

4. Tests de détection après dépôt de nanoparticules d'or

L'effet SEIRA se traduit par une exaltation du signal de molécules à proximité des nanoparticules métalliques. Ainsi, nous avons utilisé dans un premier temps des solutions de 4-nitrothiophénol sur les différents échantillons recouverts de nanoparticules d'or à tester. En effet, cette molécule va se chimisorber en monocouche auto-assemblée à la surface des nanoparticules métalliques rendant ainsi l'observation des éventuels phénomènes d'exaltation de surface plus aisée.

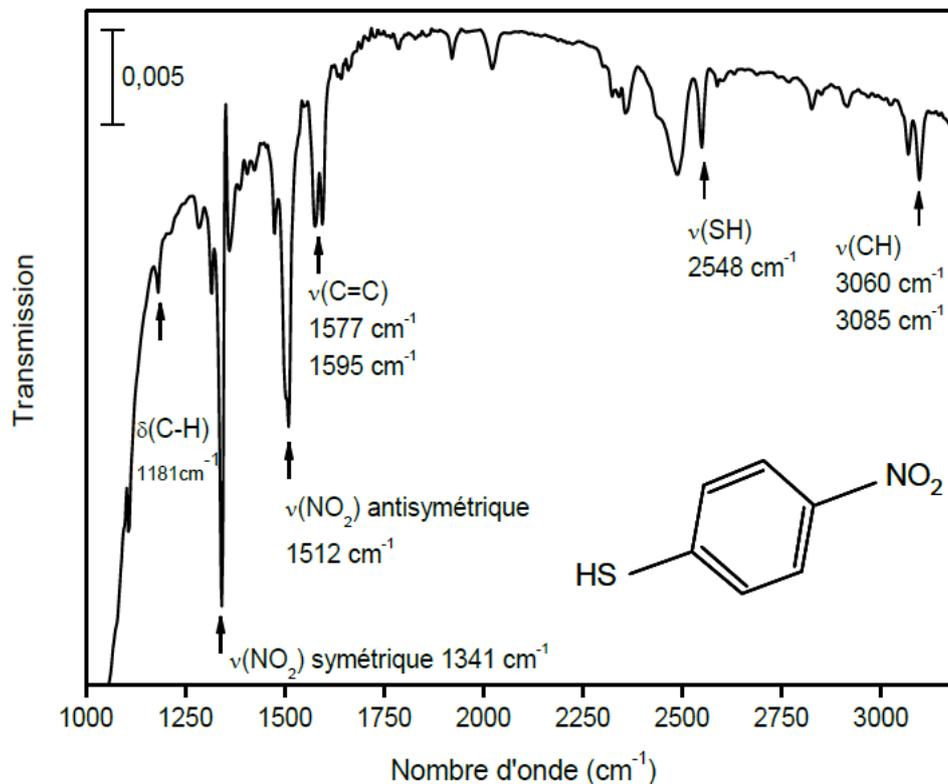


Figure 143 : Spectre de transmission infrarouge du 4-nitrothiophénol [44]

Le groupement NO_2 possède deux modes de vibrations. Ces modes sont l'élongation symétrique et antisymétrique qui absorbent respectivement vers 1342 et 1512 cm^{-1} [74, 80, 83]. Ce composé possède également des bandes caractéristiques de l'élongation $\text{C}=\text{C}$ avec un doublet vers 1577 et 1595 cm^{-1} . Plus loin dans le domaine infrarouge, est observable la signature du groupement SH vers 2548 cm^{-1} puis celle des liaisons CH aromatiques avec un doublet vers 3060 et 3085 cm^{-1} . Parmi les

différents modes d'interrogation de l'effet SEIRA nous avons utilisé la transmission infrarouge et la réflexion totale atténuée.

4.1 Sur substrats de ZnSe

Des nanoparticules d'or d'environ 10, 15, 20 et 25 nm ont été déposées par évaporation assistée par canon à électron sur des substrats de ZnSe et sur des substrats de ZnSe recouverts d'une couche mince de Se-4 à l'Université de Pardubice. Ces derniers ont été analysés en transmission, immergés dans une solution de 4-nitrothiophénol de concentration 10^{-5} mol.L $^{-1}$ et à nouveau analysés en transmission infrarouge à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier. La *Figure 144* montre que les pics caractéristiques du 4-nitrothiophénol à 1344 et 1512 cm $^{-1}$ sont observables en transmission infrarouge sur substrats de ZnSe et de ZnSe-Se4 recouverts de nanoparticules d'or. Les résultats obtenus avec ces deux types de substrats sont comparables. Etant donné que la couche d'accroche de l'or au sein des futurs capteurs sera de composition Se-4, pour estimer le facteur d'exaltation obtenu, nous nous intéresserons aux substrats de ZnSe recouverts d'une couche mince de Se-4 puis des nanoparticules d'or.

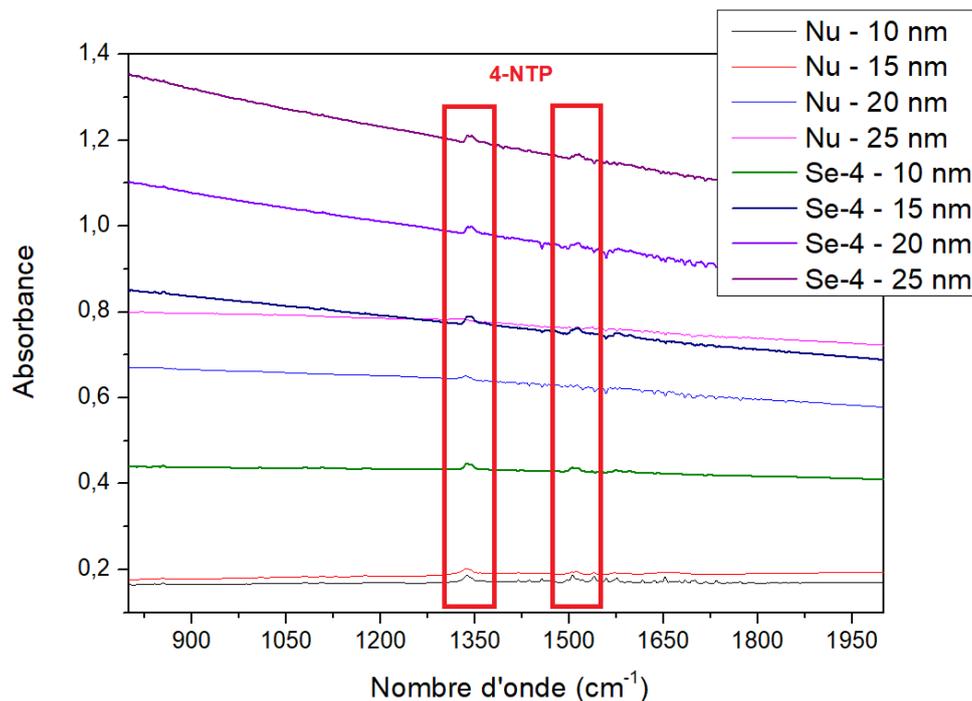


Figure 144 : Courbes d'absorption obtenues avec les substrats de ZnSe nus et recouverts de Se-4 après immersion dans la solution de 4-NTP

La *Figure 145* représente les résultats obtenus avec les échantillons de ZnSe recouverts d'une couche mince de Se-4 avant et après l'immersion des échantillons dans la solution de 4-nitrothiophénol. Les deux pics d'absorption les plus intenses du 4-NTP sont clairement détectés. Pour certains échantillons (les échantillons recouverts de Se-4 et de nanoparticules d'or de 15 et 20 nm), un troisième pic caractéristique à 1575 cm $^{-1}$ est également observable.

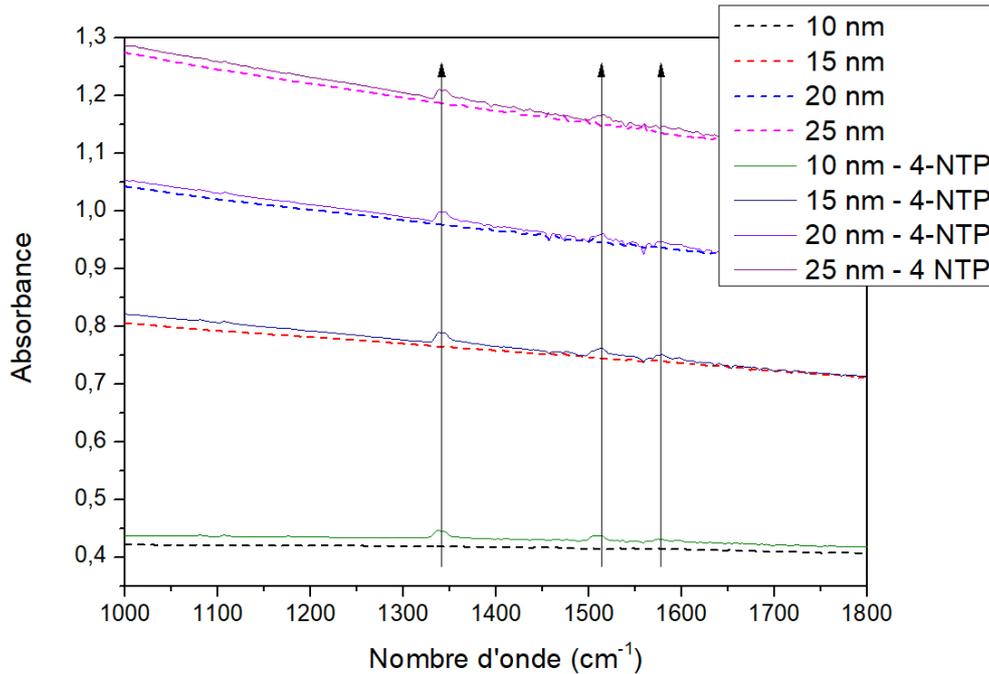


Figure 145 : Courbes d'absorption obtenues avec les substrats de ZnSe recouvert d'une couche mince de Se-4 et de différentes tailles de nanoparticules d'or avant (lignes pointillées) et après (lignes continues) immersion dans une solution de 4-NTP

Plusieurs méthodes existent pour estimer la valeur du facteur d'exaltation. Pour ce faire, nous avons comparé les résultats obtenus avec le 4-nitrothiophénol sur nanoparticules métalliques et sur pastilles de KBr. Ainsi, pour l'estimation du coefficient d'exaltation d'après ces expériences, l'équation suivante a été utilisée.

$$k = \frac{\varepsilon_{SEIRA}}{\varepsilon} \quad \text{Equation 11}$$

D'après la loi de Beer-Lambert, toute radiation monochromatique traversant un échantillon d'épaisseur l à une longueur d'onde fixée vérifie l'équation suivante :

$$A = \varepsilon l C$$

Où A est l'absorbance, ε le coefficient d'absorption molaire, l la longueur de l'échantillon traversée par le faisceau lumineux et C la concentration en élément absorbant de l'échantillon.

Par conséquent, l'absorption du spectre SEIRA peut être exprimée comme suit :

$$A_{SEIRA} = \varepsilon_{SEIRA} \frac{n}{S} = \varepsilon_{SEIRA} \cdot C_s$$

Avec n est le nombre de moles analysées, S la surface irradiée et C_s la concentration surfacique qui est de $3 \cdot 10^6$ mol/ μm^2 dans le cas d'une monocouche auto-assemblée de 4-nitrothiophénol [84].

Des pastilles de KBr contenant différentes concentrations de 4-nitrothiophénol ont ainsi été synthétisées pour déterminer ε . En effet, la pente de la droite $A = f(C)$ nous donne la valeur d' εl et l qui est l'épaisseur de la pastille est calculable grâce à la formule suivante.

$$l = 4 \frac{m}{\rho \pi d^2} \quad \text{Equation 14}$$

Où m et ρ sont la masse et la masse volumique respectivement du KBr (4-NTP négligé) et d le diamètre de la pastille.

Les courbes $A=f(C)$ ainsi obtenues pour les deux pics observés les plus intenses du 4-NTP, à 1344 et 1512 cm^{-1} , sont représentées sur la [Figure 146](#). Les pentes obtenues et utilisées pour le calcul du facteur d'exaltation γ sont notées.

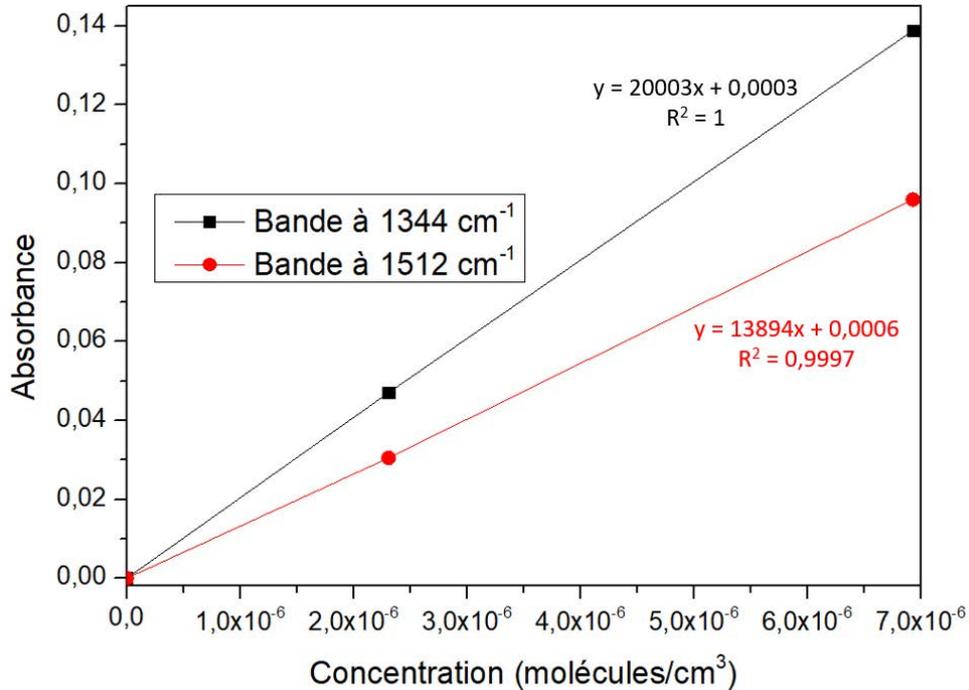


Figure 146 : Courbes représentant l'absorption du 4-NTP en fonction de sa concentration pour les pics situés à 1342 cm^{-1} (en noir) et 1512 cm^{-1} (en rouge)

Ainsi, les facteurs d'exaltation obtenus avec les différents échantillons de ZnSe-Se4-Au ont pu être calculés. Les résultats des applications numériques sont regroupés dans le [Tableau 35](#).

Tableau 35 : Facteurs d'exaltation obtenus pour différentes tailles de nanoparticules d'or déposées sur une couche mince de Se-4 elle-même déposée sur un substrat de ZnSe

	Bande à 1344 cm^{-1}	Bande à 1512 cm^{-1}
$k_{10 \text{ nm}}$	37	42
$k_{15 \text{ nm}}$	58	63
$k_{20 \text{ nm}}$	48	46
$k_{25 \text{ nm}}$	50	63

Les valeurs de facteur d'exaltation sont de l'ordre de grandeur attendu pour ce type de nanoparticules (entre 25 et 100).

Des nanoparticules d'or d'environ 20 nm ont également été déposées sur un prisme de ZnSe. Ce dernier a ensuite été recouvert d'un film de PIB d'environ 4 μm d'épaisseur et placé dans la cellule ATR décrite précédemment. Une solution de BTX à 5 ppm chaque a alors été analysée par spectroscopie ATR avec ce prisme. La [Figure 147](#) présente la courbe d'absorption obtenue avec le prisme de ZnSe recouvert des nanoparticules d'or en surface, sous un film de PIB de 4,6 μm d'épaisseur. La courbe ayant été obtenue avec une solution de BTX à 5 ppm chaque. Sont présentées sur cette figure également, les positions des pics d'absorption des molécules de BTX.

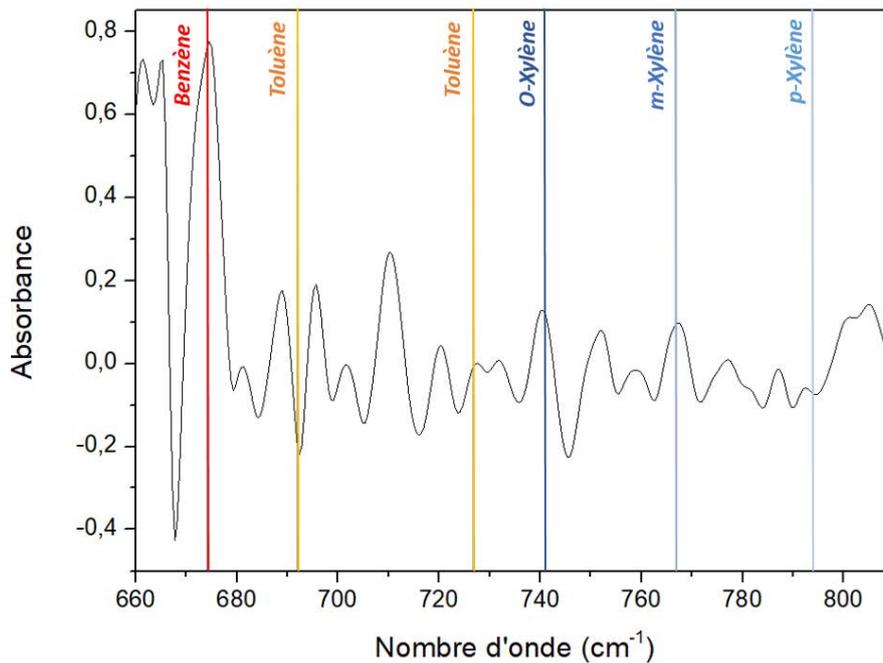


Figure 147 : Courbe ATR obtenue avec une solution de BTX à 5 ppm chaque et un prisme de ZnSe recouvert de nanoparticules d'or et couvert de PIB

Alors que le résultat escompté était une amplification du signal d'absorption des BTX, le résultat est une réduction du rapport signal sur bruit. En effet, l'absorption de l'onde évanescente par les plasmons est telle que le détecteur ne reçoit plus assez de signal pour permettre la détection des molécules. Ainsi, la géométrie et les dimensions inter-particules ne sont pas adaptées à des mesures en ATR multipoints, l'absorption et la diffusion de l'or ne sont pas contrôlées. Pour obtenir une exaltation du signal d'absorption des molécules avec l'onde évanescente des nanostructures différentes et des nanoparticules de type « îlots » doivent donc être déposées. Il est en effet primordial de contrôler tant l'exaltation que l'absorption des nanoparticules pour limiter les pertes lors de la propagation dans les guides planaires. Pour cela, nous avons évalué expérimentalement l'exaltation de réseaux de nanoplots déposés sur substrats de silicium.

4.2 Sur substrat de Si

Les échantillons avec des plots métalliques L 10, L 18, L 24 et L 25 ont été analysés en transmission, immergés dans une solution de 4-nitrothiophénol de concentration 10^{-5} mol.L⁻¹ et à nouveau analysés en transmission infrarouge à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier. Les pics d'absorption caractéristiques du 4-nitrothiophénol attendus n'apparaissent pas sur

les graphes d'absorption, les échantillons ont été immergés dans une solution plus concentrée en 4-nitrothiophénol (10^{-3} mol.L $^{-1}$) et à nouveau analysés en transmission infrarouge (*Figure 148*).

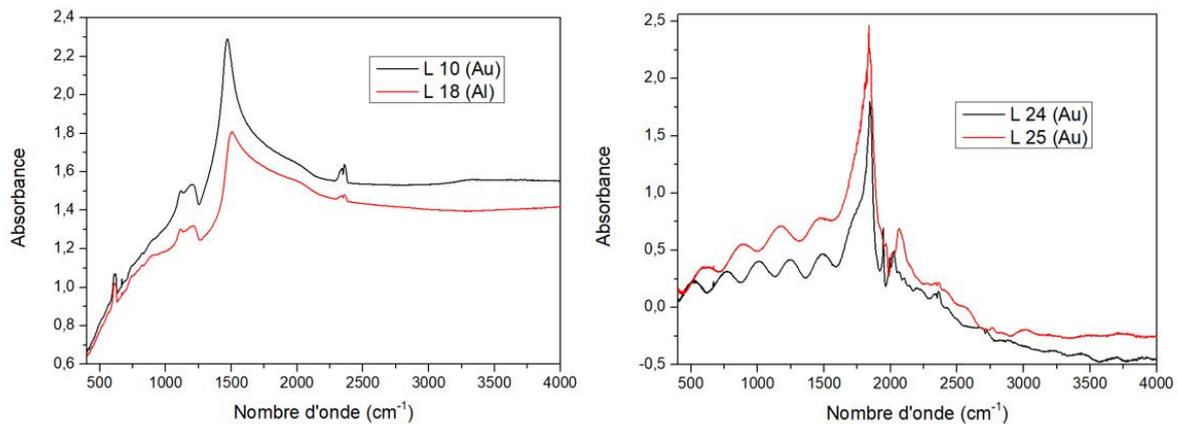


Figure 148 : Courbes obtenues après analyse en transmission infrarouge des échantillons L 10 et L 18 (à gauche) et L 24 et L 25 (à droite)

Les spectres d'extinction IR mesurés pour les échantillons L 10 et L 18 montrent des bandes d'extinction maximales à environ 1480 cm^{-1} . Ceux correspondant aux échantillons L 24 et L 25 présentent une bande d'extinction intense et fine à environ 1840 cm^{-1} . Des modélisations numériques réalisées par un doctorant de Gilles Lerondel de l'UTT dans le cadre d'une collaboration, ont démontré que ces bandes d'extinction ne correspondent pas à des plasmons de surface mais à des modes de diffraction des réseaux de nanoparticules. Ainsi, ces structures ne sont pas adaptées à la spectroscopie SEIRA. Il est nécessaire de positionner la résonance plasmonique sur les modes de vibration à exalter.

Les perspectives sont donc de s'orienter vers des ellipses synthétisées par lithographie interférentielle dont la morphologie permettra d'adapter la résonance plasmonique à la bande de vibration à analyser.

4.3 Sur structures planaires et guide d'onde gravé

Des nanostructures d'or réalisées à l'UTT ont également été déposées sur des guides planaires Se-2/Se-4. Ces guides recouverts de nanostructures ont ensuite été envoyés au laboratoire Foton pour y être gravés. L'ajout des nanostructures a demandé un travail de ré-optimisation des paramètres de gravure.

Ainsi, des nanoplots sur guides d'onde Se-4/Se-2 (échantillon L 22) ont été gravés. De plus, des structures de géométrie allongée, des nanorods, sur substrat de Si (échantillon L 26) ont également été envoyées pour être gravées. Ces nanostructures sont intéressantes car elles devraient présenter des phénomènes de résonance différents de ceux observés avec les nanoplots et les nanoparticules d'or précédemment évoquées. Ces nanostructures sont représentées sur la *Figure 149*.

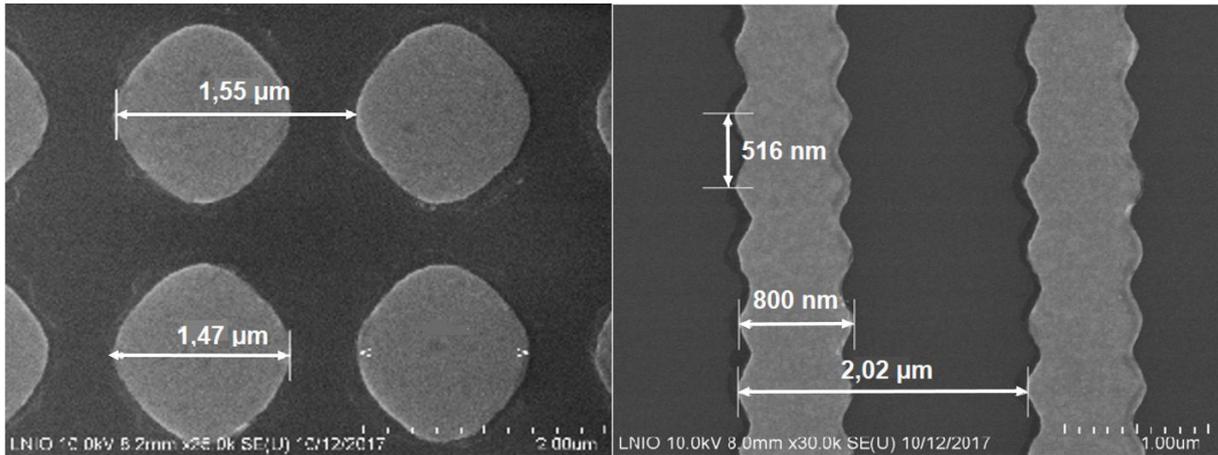


Figure 149 : Image MEB des échantillons L 22 (à gauche) et L 26 (à droite) fabriqués à l'UTT

Les nanorods étant déposés sur substrats de Si, leur gravure a permis d'optimiser les paramètres de la gravure de l'or. Les nanorods ont été gravés par photolithographie et gravure physique comme décrit au chapitre 2. Les paramètres utilisés pour la gravure des nanostructures d'or sont regroupés dans [Tableau 36](#).

Tableau 36 : Paramètres utilisés pour la gravure de l'or

Pression dans le réacteur (mbar)	Puissance RF (W)	Puissance ICP (W)	Flux d'Ar (sccm)	Temps (s)
13	75	500	25	45

Ces paramètres permettent une gravure totale des nanostructures d'or. La [Figure 150](#) montre des images obtenues après gravure.

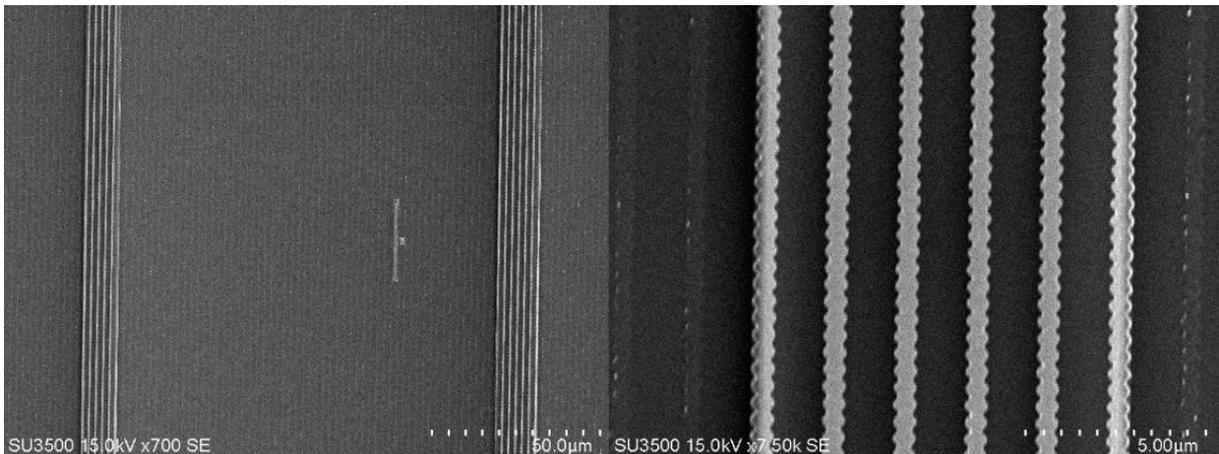


Figure 150 : Images MEB de la gravure des nanorods d'Or sur substrats de Si

Les guides d'ondes planaires recouverts de nanoplots d'Or ont été gravés en utilisant la même technique que pour la gravure des guides d'ondes sans nanostructure, détaillée au chapitre 2. Une étape est ajoutée pour graver l'or avant de graver la couche de Se-4, les paramètres de gravure

dépendant de la nature du matériau à graver. Les différentes étapes de la gravure du guide d'onde sont présentées sur la [Figure 151](#).

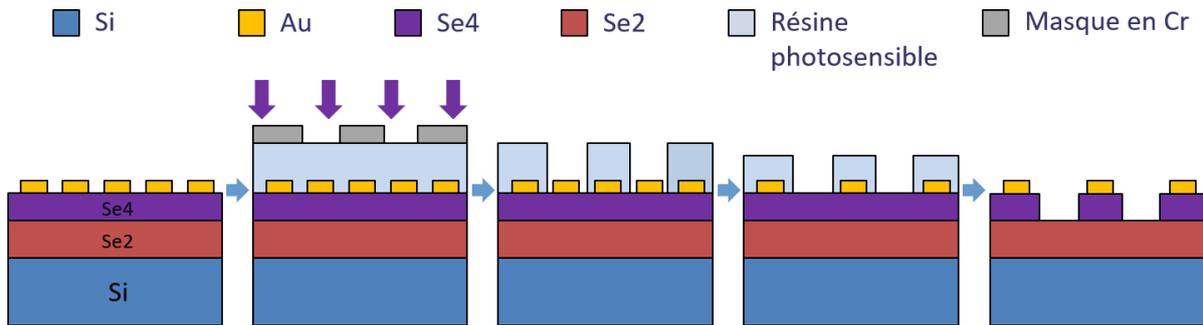


Figure 151 : Schéma de principe des différentes étapes de gravure des guides d'ondes recouverts de nanoplots d'or : dépôt de résine photosensible, insolation à travers un masque de chrome, gravure de l'or non protégé, gravure de la couche Se-4 non protégée

L'ajout des nanostructures d'or en surface rend l'obtention de flancs verticaux plus délicate. En effet, si la résine déposée ne recouvre pas totalement les nanostructures, les parties de ces nanostructures non recouvertes vont empêcher la gravure de la couche de Se-4 en dessous d'elles tandis que la couche sera gravée entre les nanoparticules, créant aussi des flancs « ondulés ». Des images prises après la gravure des nanostructures d'or illustrant ce problème sont visibles sur la [Figure 152](#).

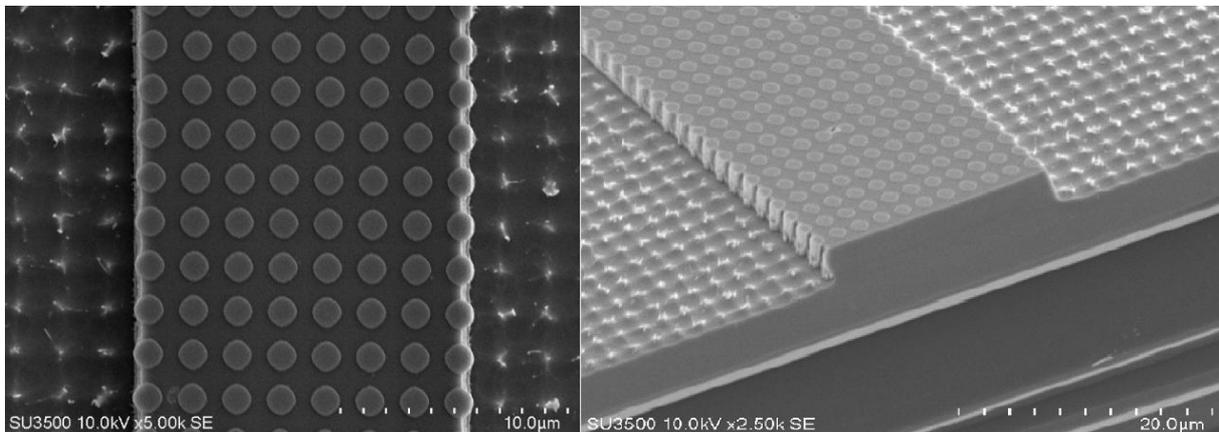


Figure 152 : Images MEB de la surface du guide après gravure des nanostructures d'or

Il est ainsi nécessaire de réaliser le dépôt des nanostructures d'or sur des échantillons de taille importante pour pouvoir aligner le masque de chrome par rapport aux lignes de nanostructures avec précision.

Ainsi, la gravure de guides d'ondes planaires recouverts de nanostructures d'or a été réalisée avec succès et des voies d'amélioration de la rectitude des flancs ont été trouvées. En effet, de nouveaux masques ont été dessinés pour s'adapter au mieux aux différents guides optiques et la taille des échantillons requise est désormais connue.

Des tests de détection de molécules polluantes à l'aide de guides d'ondes fonctionnalisés par des nanostructures de géométries allongées constitueront la prochaine étape de validation de ces transducteurs.

Conclusion

Dans ce chapitre, les mécanismes à l'origine de l'effet SEIRA et les principaux paramètres dont ils dépendent ont été décrits. Ainsi, l'importance de bien contrôler la géométrie, la taille et l'espacement des nanostructures métalliques a été mise en évidence. Le choix de l'or comme matériau pour réaliser les nanoantennes a également été expliqué. En effet, son efficacité a été prouvée quant à l'exaltation de surface, il présente une forte résistance à l'oxydation, il est biocompatible et facile à fonctionnaliser. Ainsi, il constitue un parfait candidat pour être utilisé dans un capteur environnemental destiné notamment aux mesures dans l'eau de mer.

Le dépôt de nanoantennes d'or par différentes méthodes (évaporation, ablation laser pulsée, pulvérisation cathodique et lithographie par interférences) a ensuite été décrit ainsi que les différentes caractérisations réalisées sur ces dépôts.

Des tests de détection de molécules de 4-nitrothiophénol ont ensuite été menés. Ces tests ont permis d'observer des phénomènes d'exaltation de surface sur des substrats de ZnSe recouverts de nanoparticules d'or d'environ 20 nm d'épaisseur déposées par pulvérisation cathodique. Cependant, les tests en ATR ont démontrés que ce type de nanoantennes n'était pas adapté à la détection par ondes évanescentes du fait de leur très forte absorption, non contrôlée. Les nanostructures de type réseau de nanoplots ont également été évaluées. Elles n'ont pas permis la détection d'une monocouche de molécules. Ainsi, il a été déterminé que des essais devraient être menés avec des nanostructures de forme allongée telles des ellipses ou des *nanorods* pour bénéficier d'une exaltation plus grande liée à l'effet de pointe. Il sera alors également nécessaire d'optimiser la période du réseau de nanoparticules pour maximiser l'exaltation plasmonique. La gravure de guides planaires recouverts de nanostructures d'or ayant été réalisée avec succès, des mesures de détection à l'aide de guides d'onde gravés et fonctionnalisés devraient être réalisées prochainement.

Références bibliographiques

1. Singh, P., *SPR Biosensors: Historical Perspectives and Current Challenges*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016. **229**: p. 110-130.
2. Sharma, B., et al., *SERS: Materials, applications, and the future*. Materials Today, 2012. **15**(1-2): p. 16-25.
3. Lal, S., et al., *Tailoring plasmonic substrates for surface enhanced spectroscopies*. Chemical Society Reviews, 2008. **37**(5): p. 898-911.
4. Bauch, M., et al., *Plasmon-Enhanced Fluorescence Biosensors: a Review*. Plasmonics, 2014. **9**(4): p. 781-799.
5. Nath, N. and A. Chilkoti, *Label-free biosensing by surface plasmon resonance of nanoparticles on glass: Optimization of nanoparticle size*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(18): p. 5370-5378.
6. D, P., *Collective Energy Losses in Solids*. Reviews of Modern Physics, 1956. **28**: p. 184-198.
7. Mayer, K.M. and J.H. Hafner, *Localized Surface Plasmon Resonance Sensors*. Chemical Reviews, 2011. **111**(6): p. 3828-3857.
8. Willets, K.A. and R.P. Van Duyne, *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*. Annual Review of Physical Chemistry, 2007. **58**: p. 267-297.
9. Rycenga, M., et al., *Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications*. Chemical Reviews, 2011. **111**(6): p. 3669-3712.
10. Homola, J., I. Koudela, and S.S. Yee, *Surface plasmon resonance sensors based on diffraction gratings and prism couplers: sensitivity comparison*. Sensors and Actuators B-Chemical, 1999. **54**(1-2): p. 16-24.
11. Herminjard, S., et al., *Surface Plasmon Resonance sensor showing enhanced sensitivity for CO₂ detection in the mid-infrared range*. Optics Express, 2009. **17**(1): p. 293-303.
12. Hartstein, A., J.R. Kirtley, and J.C. Tsang, *ENHANCEMENT OF THE INFRARED-ABSORPTION FROM MOLECULAR MONOLAYERS WITH THIN METAL OVERLAYERS*. Physical Review Letters, 1980. **45**(3): p. 201-204.
13. Kneipp, K., et al., *Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)*. Physical Review Letters, 1997. **78**(9): p. 1667-1670.
14. Kneipp, K., et al., *Surface-enhanced non-linear Raman scattering at the single-molecule level*. Chemical Physics, 1999. **247**(1): p. 155-162.
15. Nie, S.M. and S.R. Emery, *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*. Science, 1997. **275**(5303): p. 1102-1106.
16. Nishikawa, Y., et al., *SURFACE-ENHANCED INFRARED EXTERNAL REFLECTION SPECTROSCOPY AT LOW REFLECTIVE SURFACES AND ITS APPLICATION TO SURFACE-ANALYSIS OF SEMICONDUCTORS, GLASSES, AND POLYMERS*. Analytical Chemistry, 1993. **65**(5): p. 556-562.
17. Johnson, E. and R. Aroca, *SURFACE-ENHANCED INFRARED-SPECTROSCOPY OF MONOLAYERS*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(23): p. 9325-9330.
18. Kellner, R., et al., *Surface-enhanced vibrational spectroscopy: A new tool in chemical IR sensing?* Applied Spectroscopy, 1997. **51**(4): p. 495-503.
19. Bjerke, A.E., P.R. Griffiths, and W. Theiss, *Surface-enhanced infrared absorption of CO on platinumized platinum*. Analytical Chemistry, 1999. **71**(10): p. 1967-1974.
20. Neubrech, F., et al., *Resonant Plasmonic and Vibrational Coupling in a Tailored Nanoantenna for Infrared Detection*. Physical Review Letters, 2008. **101**(15): p. 4.
21. Johnson, S.A., et al., *Application of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy as a sensor for volatile organic compounds*. Applied Spectroscopy, 1997. **51**(9): p. 1423-1426.
22. Osawa, M., et al., *SURFACE-ENHANCED INFRARED-SPECTROSCOPY - THE ORIGIN OF THE ABSORPTION ENHANCEMENT AND BAND SELECTION RULE IN THE INFRARED-SPECTRA OF MOLECULES ADSORBED ON FINE METAL PARTICLES*. Applied Spectroscopy, 1993. **47**(9): p. 1497-1502.

23. Wanzenbock, H.D., et al., *Multiple internal reflection in surface enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRA) and its significance for various analyte groups*. Journal of Molecular Structure, 1997. **410**: p. 535-538.
24. Osawa, M., *Surface-enhanced infrared absorption*, in *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*, S. Kawata, Editor. 2001, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 163-187.
25. Champion, A. and P. Kambhampati, *Surface-enhanced Raman scattering*. Chemical Society Reviews, 1998. **27**(4): p. 241-250.
26. Ru, E.C., et al., *Surface enhanced Raman spectroscopy on nanolithography-prepared substrates*. Current Applied Physics, 2008. **8**(3-4): p. 467-470.
27. Aroca, R.F., D.J. Ross, and C. Domingo, *Surface-enhanced infrared spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 2004. **58**(11): p. 324A-338A.
28. Wokaun, A., *Surface-Enhanced Electromagnetic Processes*, in *Solid State Physics*, H. Ehrenreich, D. Turnbull, and F. Seitz, Editors. 1984, Academic Press. p. 223-294.
29. Khlebtsov, N.G. and L.A. Dykman, *Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles*. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2010. **111**(1): p. 1-35.
30. Garcia, M.A., *Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2011. **44**(28): p. 20.
31. Osawa, M., et al., *Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy: Mechanism and application to trace analysis*. Analytical Sciences, 1991: p. 503-506.
32. Bjerke, A.E. and P.R. Griffiths, *Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of p-nitrothiophenol on vapor-deposited platinum films*. Applied Spectroscopy, 2002. **56**(10): p. 1275-1280.
33. Osawa, M. and M. Ikeda, *SURFACE-ENHANCED INFRARED-ABSORPTION OF PARA-NITROBENZOIC ACID DEPOSITED ON SILVER ISLAND FILMS - CONTRIBUTIONS OF ELECTROMAGNETIC AND CHEMICAL MECHANISMS*. Journal of Physical Chemistry, 1991. **95**(24): p. 9914-9919.
34. Tzschoppe, M., et al., *Impact of Metal-Optical Properties on Surface-Enhanced Infrared Absorption*. Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(27): p. 15678-15687.
35. Merklin, G.T. and P.R. Griffiths, *Influence of chemical interactions on the surface-enhanced infrared absorption spectrometry of nitrophenols on copper and silver films*. Langmuir, 1997. **13**(23): p. 6159-6163.
36. Aroca, R. and B. Price, *A new surface for surface-enhanced infrared spectroscopy: Tin island films*. Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(33): p. 6537-6540.
37. Yoshidome, T. and S. Kamata, *Surface enhanced infrared spectra with the use of the Pb film and its application to the microanalyses*. Analytical Sciences, 1997. **13**: p. 351-354.
38. Priebe, A., G. Fahsold, and A. Pucci, *Surface enhanced infrared absorption of CO on smooth iron ultrathin films*. Surface Science, 2001. **482**: p. 90-95.
39. Nakao, Y. and H. Yamada, *ENHANCED INFRARED ATR SPECTRA OF SURFACE-LAYERS USING METAL-FILMS*. Surface Science, 1986. **176**(3): p. 578-592.
40. Lu, G.Q., et al., *In situ FTIR spectroscopic studies of adsorption of CO, SCN-, and poly(o-phenylenediamine) on electrodes of nanometer thin films of Pt, Pd, and Rh: Abnormal infrared effects (AIREs)*. Langmuir, 2000. **16**(2): p. 778-786.
41. Zou, S.Z., R. Gomez, and M.J. Weaver, *Nitric oxide and carbon monoxide adsorption on polycrystalline iridium electrodes: A combined Raman and infrared spectroscopic study*. Langmuir, 1997. **13**(25): p. 6713-6721.
42. Le, F., et al., *Metallic nanoparticle arrays: A common substrate for both surface-enhanced Raman scattering and surface-enhanced infrared absorption*. Acs Nano, 2008. **2**(4): p. 707-718.
43. Born, M. and E. Wolf, *Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. 1999.

44. Verger, F., *Spectroscopie infrarouge exaltée de surface pour la détection de composés organiques dissous dans le milieu marin*. 2012.
45. Lee, K.S. and M.A. El-Sayed, *Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: Sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(39): p. 19220-19225.
46. Neubrech, F., et al., *Resonances of individual lithographic gold nanowires in the infrared*. Applied Physics Letters, 2008. **93**(16): p. 3.
47. Link, S. and M.A. El-Sayed, *Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(40): p. 8410-8426.
48. Wang, H., et al., *Nanorice: A hybrid plasmonic nanostructure*. Nano Letters, 2006. **6**(4): p. 827-832.
49. Wiley, B.J., et al., *Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice*. Nano Letters, 2007. **7**(4): p. 1032-1036.
50. Zhang, S.P., et al., *Substrate-Induced Fano Resonances of a Plasmonic: Nanocube: A Route to Increased-Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensors Revealed*. Nano Letters, 2011. **11**(4): p. 1657-1663.
51. Jain, P.K., et al., *Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: Applications in biological imaging and biomedicine*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(14): p. 7238-7248.
52. Oldenburg, S.J., et al., *Nanoengineering of optical resonances*. Chemical Physics Letters, 1998. **288**(2-4): p. 243-247.
53. Felidj, N., et al., *Multipolar surface plasmon peaks on gold nanotriangles*. Journal of Chemical Physics, 2008. **128**(9): p. 5.
54. Crozier, K.B., et al., *Optical antennas: Resonators for local field enhancement*. Journal of Applied Physics, 2003. **94**(7): p. 4632-4642.
55. Rechberger, W., et al., *Optical properties of two interacting gold nanoparticles*. Optics Communications, 2003. **220**(1-3): p. 137-141.
56. Yang, Y., et al., *Self-assembled silver nanochains for surface-enhanced Raman scattering*. Langmuir, 2007. **23**(24): p. 12042-12047.
57. Aizpurua, J., et al., *Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy*. Physical Review B, 2005. **71**(23): p. 13.
58. Zayats, A.V., Smolyaninov, I.I., and A.A. Maradudin, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*. Physics Reports-Review Section of Physics Letters, 2005. **408**(3-4): p. 131-314.
59. Neubrech, F., et al., *Infrared Optical Properties of Nanoantenna Dimers with Photochemically Narrowed Gaps in the 5 nm Regime*. ACS Nano, 2012. **6**(8): p. 7326-7332.
60. Huck, C., et al., *Surface-Enhanced Infrared Spectroscopy Using Nanometer-Sized Gaps*. ACS Nano, 2014. **8**(5): p. 4908-4914.
61. Aroca, R. and R. Bujalski, *Surface enhanced vibrational spectra of thymine*. Vibrational Spectroscopy, 1999. **19**(1): p. 11-21.
62. Ataka, K. and J. Heberle, *Biochemical applications of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2007. **388**(1): p. 47-54.
63. Chekhun, V.F., et al., *The Seira spectroscopy data of nucleic acids and phospholipids from sensitive- and drug-resistant rat tumours*. Journal of Experimental & Clinical Cancer Research, 2002. **21**(4): p. 599-607.
64. Enders, D., et al., *Surface enhanced infrared absorption on Au nanoparticle films deposited on SiO₂/Si for optical biosensing: Detection of the antibody-antigen reaction*. Surface Science, 2006. **600**(23): p. L305-L308.
65. Pronkin, S. and T. Wandlowski, *Time-resolved in situ ATR-SEIRAS study of adsorption and 2D phase formation of uracil on gold electrodes*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003. **550**: p. 131-147.

66. Sato, Y., et al., *In situ surface-enhanced infrared study of hydrogen bond pairing of complementary nucleic acid bases at the electrochemical interface*. Analytical Chemistry, 2004. **76**(18): p. 5564-5569.
67. Berna, A., et al., *In-situ infrared study of the adsorption and oxidation of oxalic acid at single-crystal and thin-film gold electrodes: A combined external reflection infrared and ATR-SEIRAS approach*. Langmuir, 2006. **22**(17): p. 7192-7202.
68. Delgado, J.M., et al., *Sputtered thin-film gold electrodes for in situ ATR-SEIRAS and SERS studies*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **617**(2): p. 130-140.
69. Futamata, M., L.Q. Luo, and C. Nishihara, *ATR-SEIR study of anions and water adsorbed on platinum electrode*. Surface Science, 2005. **590**(2-3): p. 196-211.
70. Millo, D., et al., *SEIRA Spectroscopy of the Electrochemical Activation of an Immobilized NiFe Hydrogenase under Turnover and Non-Turnover Conditions*. Angewandte Chemie-International Edition, 2011. **50**(11): p. 2632-2634.
71. Enders, D., et al., *Surface-enhanced ATR-IR spectroscopy with interface-grown plasmonic gold-island films near the percolation threshold*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(11): p. 4935-4941.
72. Kundu, J., et al., *Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy on nanoshell aggregate substrates*. Chemical Physics Letters, 2008. **452**(1-3): p. 115-119.
73. Pucci, A., et al., *Surface enhanced infrared spectroscopy using gold nanoantennas*. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2010. **247**(8): p. 2071-2074.
74. Zhang, Z.J. and T. Imae, *Study of surface-enhanced infrared spectroscopy - 1. Dependence of the enhancement on thickness of metal island films and structure of chemisorbed molecules*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **233**(1): p. 99-106.
75. Zhang, Z.J. and T. Imae, *Study of surface-enhanced infrared spectroscopy - 2. Large enhancement achieved through metal-molecule-metal sandwich configurations*. Journal of Colloid and Interface Science, 2001. **233**(1): p. 107-111.
76. Suzuki, Y., et al., *Post-annealing temperature dependence of infrared absorption enhancement of polymer on evaporated silver films*. Thin Solid Films, 2007. **515**(5): p. 3073-3078.
77. Sanchez-Cortes, S., et al., *Surface-enhanced vibrational study (SEIR and SERS) of dithiocarbamate pesticides on gold films*. Langmuir, 2001. **17**(4): p. 1157-1162.
78. Esteban, O., et al., *Generation of Surface Plasmons at Waveguide Surfaces in the Mid-Infrared Region*. Plasmonics, 2012. **7**(4): p. 647-652.
79. Katyal, J. and R.K. Soni, *Field Enhancement Around Al Nanostructures in the DUV-Visible Region*. Plasmonics, 2015. **10**(6): p. 1729-1740.
80. Dong, L.L., et al., *Nanogapped Au Antennas for Ultrasensitive Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy*. Nano Letters, 2017. **17**(9): p. 5768-5774.
81. Verger, F., et al., *Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy using gold nanoparticles on As₂S₃ glass*. Sensors and Actuators B-Chemical, 2012. **175**: p. 142-148.
82. Richardt, A. and A.-M. Durand, *La pratique du vide et des dépôt de couches minces*. 1995.
83. Skadtchenko, B.O. and R. Aroca, *Surface-enhanced Raman scattering of p-nitrothiophenol - Molecular vibrations of its silver salt and the surface complex formed on silver islands and colloids*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2001. **57**(5): p. 1009-1016.
84. Mendes, P.M., et al., *Electrochemically controllable conjugation of proteins on surfaces*. Bioconjugate Chemistry, 2007. **18**(6): p. 1919-1923.

Conclusion générale

Il est grand temps de limiter les contaminations des eaux du globe et de contrôler leur qualité, qu'elles soient souterraines ou marines. En effet, cette ressource indispensable à la vie de tous les êtres vivants est aujourd'hui dans un état très préoccupant. Ainsi, il est désormais essentiel de contrôler la qualité des eaux très fréquemment, voire en continu, et de prévenir leur pollution. Les outils technologiques pour y parvenir se développent. Le domaine spectral de vibration de la plupart des molécules organiques étant le moyen infrarouge, il est le domaine de fonctionnement visé pour ces nouveaux outils de mesure. Depuis plusieurs dizaines d'années, des capteurs chimiques et biologiques à guide d'ondes dans l'infrarouge notamment, se sont grandement développés. Des progrès restent néanmoins à réaliser pour obtenir des capteurs *in situ* performants pour la détection de molécules cibles en milieu aqueux. Pour y parvenir, la voie de l'optique intégrée est prometteuse. En effet, elle est adaptée au développement de capteurs optiques portatifs, fiables, sélectifs, sensibles et avec des temps de réponse courts. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cette démarche.

Le but de ces travaux était, en effet, la conception d'un transducteur fonctionnant dans le moyen infrarouge et constituant l'élément de base d'un futur capteur de détection *in situ* de molécules polluantes telles que les molécules d'hydrocarbures ou de polluants émergents en environnement aqueux. Dans le cadre de ces travaux, nous nous sommes intéressés à la détection des molécules de benzène, toluène et des trois isomères du xylène.

Ainsi, un guide d'onde MIR en verres de chalcogénure a été fabriqué. Ces verres présentent une large fenêtre de transmission dans ce domaine, ils sont faciles à mettre en forme et il est relativement aisé de contrôler leurs caractéristiques, comme leur indice de réfraction par exemple, en modifiant leur composition. Plusieurs verres du diagramme ternaire Ge-Sb-Se, et plus précisément du pseudo-binaire $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, ont ainsi été synthétisés et caractérisés. Ces caractérisations ont mené au choix de deux compositions confortables à synthétiser, stables vis-à-vis de la cristallisation et présentant un fort contraste d'indice de réfraction pour constituer le guide d'onde. En effet, ce dernier critère est essentiel pour une bonne propagation de la lumière au sein du guide d'onde et donc une bonne propagation de celle-ci. Les compositions retenues sont les suivantes : $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ pour la couche de confinement déposée sur un substrat de silicium et $\text{Ge}_{19,4}\text{Sb}_{16,7}\text{Se}_{63,9}$ pour la couche guidante, déposée sur la couche de confinement et dans laquelle sera injectée la lumière. Ces couches minces ont été obtenues à partir de verres massifs par pulvérisation cathodique RF magnétron. Ainsi, des couches minces possédant de bonnes qualités optique et morphologique de ces matériaux isolants ont pu être déposées. Les paramètres opto-géométriques des guides ont été calculés et les guides planaires gravés suivant ces derniers. En effet, une fois les structures planaires déposées, elles ont été envoyées à l'institut Foton à Lannion où la couche guidante a subi une photolithographie et une gravure physique permettant l'obtention de guide d'onde dits rubans. Des tests d'injection de lumière et des mesures de pertes optiques à $7,7 \mu\text{m}$ (2,4 dB/cm) ont permis de confirmer la bonne propagation de la lumière au sein de ces guides et donc sa pertinence comme transducteur pour un capteur infrarouge.

En parallèle, une étape de fonctionnalisation de la surface du guide d'onde par un polymère hydrophobe a été menée. Cette étape est indispensable pour réaliser des mesures de détection des BTX en milieu aqueux. En effet, elle permet de s'affranchir du signal d'absorption de l'eau qui possède une bande d'absorption large et intense dans la gamme de longueur d'onde ciblée. Pour réaliser cette fonctionnalisation deux polymères ont été choisis après une étude bibliographique, le

polyisobutylène (PIB) et un copolymère d'éthylène et de propylène (E/Pco). L'optimisation du dépôt de films de polymère a d'abord été réalisée sur des prismes de ZnSe adaptables facilement aux appareils de mesure disponibles en laboratoire. Les dépôts obtenus par spin- et drop-coating ont permis de grandement atténuer la bande d'absorption de l'eau et ont montré une bonne résistance au délaminage.

Grâce à cette fonctionnalisation de surface, des mesures de détection des BTX en milieux aqueux ont été réalisées avec des solutions de différentes concentrations et compositions. La détection s'est effectuée par spectroscopie ATR (Attenuated Total Reflectance). Les molécules ont ainsi pu être détectées à des concentrations allant de 250 ppb à 40 ppm. Des mesures de détection ont été réalisées avec les deux polymères et différents types de matrices. En effet, les futurs capteurs étant destinés à la mesure *in situ* de polluants aquatiques dans les eaux de mer et les eaux souterraines, des expériences ont été menées avec des prélèvements de ces deux matrices en plus des solutions d'eau distillée. Il semblerait que les molécules de plus faibles poids moléculaires (benzène et toluène par rapport aux xylènes) aient une affinité légèrement supérieure pour l'eau de mer. Néanmoins, les variations constatées en termes d'intensité d'absorption dans ces différentes matrices sont faibles. La comparaison entre les deux polymères a démontré que le PIB était mieux adapté que l'E/Pco à la détection des BTX en milieu aqueux.

Pour réaliser des capteurs d'alerte répondant aux normes environnementales, la sensibilité de nos transducteurs doit être améliorée. Elle peut l'être en augmentant par exemple la surface de détection en remplaçant les guides rubans par une autre architecture. Néanmoins, l'amélioration doit être notable, ainsi l'augmentation de la sensibilité par des phénomènes d'exaltation de surface a également été envisagée. Pour ce faire, l'effet SEIRA (Surface Enhanced InfraRed Absorption) a été exploré. Pour générer des plasmons dans l'infrarouge, différents types de nanoantennes métalliques ont été déposés ; des nanoparticules de type îlots déposées par pulvérisation cathodique, ablation laser pulsée et évaporation assistée par canon à électrons réalisés à l'Université de Pardubice et à l'Institut de Physique de l'Académie Tchèque des Sciences (FZU) à Prague d'une part, et des nanostructures de type nanoplots déposées par lithographie interférentielle à l'UTT d'autre part. Le métal utilisé pour tous ces dépôts était l'or. Les nanoparticules de types îlots déposées sur un prisme de Znse ont montré leur capacité à exalter le signal infrarouge de molécules de 4-nitrothiophénol en transmission. Les facteurs d'exaltation calculés sont inférieurs à 100 mais comparables à la littérature. Néanmoins, la forte absorption de ces nanoparticules ne permet pas la détection des BTX en spectroscopie ATR. Les nanostructures déposées à l'UTT n'ont pas montré de phénomènes de résonance plasmonique dans notre domaine d'intérêt. Ainsi, nous nous tournons désormais vers la fabrication de nanoantennes couplées et de forme plus allongée pour obtenir des phénomènes d'exaltation de surface. De plus, les premiers tests de gravure de guides planaires fonctionnalisés avec des nanostructures d'or ont été réalisés avec succès. Ainsi, les différentes étapes pour l'obtention d'un guide d'onde gravé de chalcogénure et recouvert de nanostructures d'or ont été réalisées.

La faisabilité de la fabrication de guides d'ondes en chalcogénure comme transducteurs pour des capteurs MIR afin de détecter des molécules polluantes dans l'eau a été démontrée. De plus, des voies d'amélioration de la sensibilité des capteurs ont été trouvées et étudiées. Les résultats obtenus lors de cette thèse permettent d'envisager l'intégration de ces transducteurs dans une plate-forme analytique adaptée et ce, à court terme.

Titre : Capteurs infrarouge de polluants aquatiques : synthèse, optimisation et qualification

Mots clés : Capteur optique, moyen infrarouge, verres de chalcogénures, ATR, BTEX, SEIRA

Résumé : La mise au point de capteurs optiques dans le moyen infrarouge (MIR) pour la surveillance des polluants organiques dans l'environnement aquatique est actuellement un défi de grande importance. Les capteurs MIR basés sur la spectroscopie à ondes évanescentes sont des outils d'analyse prometteurs pour la détection et la quantification simultanées d'une variété de polluants tels que les composés hydrocarbonés. Les verres de chalcogénure sont particulièrement bien adaptés aux applications de détection en raison de leur large domaine de transparence (jusqu'à 10-16 μm en fonction de leur composition). Ainsi, des films minces de chalcogénure pour le développement de plateformes optiques intégrées ont été synthétisés. Leur fonctionnalisation par des polymères afin d'augmenter la sensibilité des capteurs a également été réalisée.

Parmi les compositions de verre $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$, deux cibles en verre de séléniures ont été choisies pour leurs propriétés optiques et physiques. Grâce à la spectroscopie de réflexion totale atténuée, des mesures ont été effectuées dans l'eau pour détecter les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène et les trois isomères du xylène) dans des concentrations comprises entre 250 ppb et 40 ppm. Des mesures de détection ont également été effectuées en matrice naturelles d'eau de mer et d'eau souterraine. Pour augmenter leur sensibilité, l'utilisation de nanoparticules métalliques est l'une des solutions prometteuses basées sur l'absorption infrarouge exaltée en surface (SEIRA). Ainsi, des structures hybrides combinant nanoparticules d'or déposées sur des films minces et guides d'onde chalcogénures ont été fabriquées et caractérisées.

Title : Infrared sensors for aquatic pollutants: synthesis, optimization and qualification

Keywords : Optical sensing, mid-infrared, chalcogenide glasses, ATR, BTEX, SEIRA

Abstract : The development of middle-infrared (MIR) sensors for organic pollutants monitoring in the aquatic environment is currently a challenge of great importance. The mid-infrared sensor based on evanescent wave spectroscopy is a promising analytical tool for simultaneous detection and quantification of a variety of pollutants such as hydrocarbon compounds. Chalcogenide glasses are particularly well adapted for sensing applications due to their wide domain of transparency (up to 10-16 μm depending on their composition). The aims of this study are to synthesize chalcogenide thin films for developing mid-infrared optical integrated platforms and perform their functionalization with polymers in order to increase the sensor sensitivity.

Among $(\text{GeSe}_2)_{100-x}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_x$ glass compositions, two selenide glass targets were selected for their optical and physical properties. Thanks to attenuated total reflection spectroscopy, measurements were performed in water to detect aromatic hydrocarbons (benzene, toluene and the three xylene isomers) in the concentrations range of 250 ppb to 40 ppm. Detection measurements have also been fulfilled using natural seawater and ground-water. To increase their sensitivity, the use of metallic nanoparticles is one of the promising solutions based on Surface Enhanced Infrared Absorption (SEIRA). Thus, hybrid structures combining gold nanoparticles/chalcogenide thin films and waveguides were fabricated and characterized.