



HAL
open science

**Nouvelle génération de capteurs chimiques optiques :
étude d'une architecture microstructurée fluorescente
guide d'onde canal / réseaux de diffraction élaborée par
voie sol-gel**

Morgane Bonnel

► **To cite this version:**

Morgane Bonnel. Nouvelle génération de capteurs chimiques optiques: étude d'une architecture microstructurée fluorescente guide d'onde canal / réseaux de diffraction élaborée par voie sol-gel. Génie chimique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI096 . tel-02517506

HAL Id: tel-02517506

<https://theses.hal.science/tel-02517506v1>

Submitted on 24 Mar 2020

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Électronique**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Morgane BONNEL

Thèse dirigée par **Michel LANGLET**
et co-encadrée par **David RIASSETTO**

préparée au sein du **Laboratoire des matériaux et du génie
physique,**
dans l'**École Doctorale I-MEP2 – Ingénierie-Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

Nouvelle génération de capteurs chimiques optiques : Étude d'une architecture micro- structurée fluorescente guide d'onde canal / réseaux de diffraction élaborée par voie sol- gel

Thèse soutenue publiquement le **18 Décembre 2019**,
devant le jury composé de :

Madame Ségolène, CALLARD

Professeure, École Centrale de Lyon, Présidente

Madame Geneviève, CHADEYRON

Professeure, École SIGMA Clermont, Rapporteuse

Monsieur Olivier SOPPERA

Directeur de recherche, CNRS, Rapporteur

Monsieur Éric MEURVILLE

Talent Manager / Ingénieur sénior, EPFL Lausanne, Examineur

Monsieur Alain MORAND

Maître de conférences, Université Grenoble Alpes, Examineur

Monsieur Michel LANGLET

Directeur de recherche, CNRS, Directeur de thèse

Monsieur David RIASSETTO

Maître de conférences, Grenoble INP, Co-encadrant de thèse



Remerciements

L'aboutissement de ces trois années de thèse est arrivé. Ce travail a été rendu possible grâce à l'aide de nombreuses personnes à qui je voudrais adresser ces remerciements.

J'aimerais remercier tout d'abord la direction du LMGP, Franz Bruckert (directeur) et Carmen Jiménez (directrice-adjointe), pour m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire.

Mes sincères remerciements au Labex CEMAM pour m'avoir octroyé cette bourse de thèse et à l'Université Grenoble Alpes pour avoir soutenu ces travaux, *via* un projet d'Initiatives de Recherche Stratégiques (IRS) qui a permis cette belle collaboration avec l'IMEP-LAHC.

Je tiens de plus à remercier les membres du jury, Ségolène Callard, Eric Meurville et Alain Morand, en tant qu'examineurs ; Geneviève Chadeyron et Olivier Soppera, en tant que rapporteurs, pour avoir accepté de lire et d'évaluer ce travail de thèse.

Je remercie ensuite profondément mon directeur de thèse Michel Langlet ("Le Chef" de l'équipe CLeFS), pour m'avoir fait confiance et donné l'opportunité de travailler sur ce sujet. Nos nombreuses conversations (parfois très animées) autour de la "petite table" m'auront beaucoup appris. Tu as réussi à me remotiver pendant des moments de grand doute ("Pourquoi ça ne marche pas et si ça marche pourquoi ce n'est pas reproductible?"). A chaque moment d'hésitation, tu as su trouver des solutions pour m'aider à aller dans la bonne direction. Enfin, tes nombreuses relectures et corrections de ce manuscrit m'ont été d'une aide précieuse. Pour tout cela, un grand merci.

Je remercie également David Riassetto pour avoir co-encadré ce travail de thèse et m'avoir enseigné les rouages expérimentaux du sol-gel. Merci pour tes nombreux conseils et pour m'avoir transmis de ta pédagogie en me donnant l'opportunité d'animer de nombreuses fois la fête de la science.

J'ai eu l'opportunité de travailler avec Davide Bucci et Alain Morand de l'IMEP-LAHC, et je tiens tout particulièrement à les remercier pour leur grande aide. Tout d'abord pour la mise en place des bancs optiques, mais également pour toutes ces heures passées avec eux, où ils ont tenté, et parfois réussi, à m'expliquer toute la complexité de la photonique. Merci pour vos relectures et les corrections concernant l'optique guidée, pour votre pédagogie et votre immense patience.

Ce travail de thèse a aussi pu être réalisé grâce au soutien de nombreux stages. Je tiens donc tout naturellement à remercier chaleureusement Clara Garnier et Sandrine Villenave (stage M1 à l'IMEP-LAHC) pour avoir travaillé sur les modélisations optiques, Mohamed Khalil Bouchoucha (stage M1 à l'IMEP-LAHC) pour la conception de la cellule microfluidique et toutes les premières études d'optimisation pour son intégration dans un banc de mesure de fluorescence.

J'ai également eu la chance de pouvoir co-encadrer deux stagiaires aux LMGP, Thibault Grand (stage IUT1) pour les premières études sur les réseaux de diffraction, et Ibtihel Marzouk (stage M2) qui a travaillé sur certaines problématiques rencontrées pendant ma thèse. Je tiens à les remercier pour leur aide et tout particulièrement Ibtihel pour m'avoir communiqué sa joie de vivre et sa bonne humeur pendant la rédaction de ma thèse. Elle m'a beaucoup aidée à positiver et je suis heureuse de savoir que la continuité de ce sujet est entre ses mains. Je lui souhaite le meilleur.

Je remercie également, Gregory Grosa (responsable de la plateforme photonique à l'IMEP-LAHC) pour son aide dans la mise en place des bancs optiques, et sa bonne humeur. Un immense merci à Martine Gri (assistante ingénieur à l'IMEP-LAHC) pour avoir trouvé une solution à la découpe des nombreux échantillons et pour sa grande disponibilité.

Je souhaite aussi remercier Etienne Pernot pour m'avoir initiée à la vulgarisation scientifique et m'avoir permis d'encadrer des ateliers au sein de Nano@school, qui est un dispositif pédagogique innovant pour faire découvrir le monde de la recherche à des lycéens. Je te remercie également pour m'avoir fait participer à de nombreux événements comme Inn.Otech et m'avoir donné l'opportunité de faire découvrir mon sujet de thèse à des stagiaires de troisième.

Un grand merci à Delphine Constantin et Valentine Bolcato du CIME-Nanotech, pour m'avoir formée, respectivement à l'ellipsométrie spectroscopique et à la microscopie à force atomique.

J'adresse un immense merci à l'ensemble du personnel administratif du LMGP, Michèle San Martin, Virginie Charrière, Josiane Viboud et Annie Ducher pour leur réactivité et leur aide précieuse au quotidien. Merci également à tous les autres membres du LMGP que je ne pourrais tous citer.

Je remercie chaleureusement tous les doctorants et post-doctorants du LMGP pour tous ces merveilleux moments passés à vos côtés. La dizaine de nationalités constituant cette grande équipe a tout particulièrement participé à l'enrichissement de ces trois dernières années. Merci aux anciens, Thomas C., Joao, Antalya, Mirasbek, Evgenii, Klaasjan, Viet, et tout particulièrement aux membres de l'équipe CLeFS, Thuy, Thomas D. et Maxime pour votre accueil et votre soutien pour mes premières années de thèse. Je remercie évidemment Sara, Lorenzo, Maxime, Guislain, Chieu, Huy, Chiara, Damir, Valia, Carlos, Julius, Abdou ("elle est où ta blouse/tablier?"), Monica, Jose, Adria et Youngjin et leur souhaite une très bonne continuation. Clément (merci pour ton humour parfois incompris mais qui m'a beaucoup manqué quand j'ai dû changer de bureau), Guillaume (Mme Bobo sera toujours là!). Merci à nos deux représentants des doctorants, Dorina (merci pour ta bienveillance et ta bonne humeur, ces moments de zénitude passés à tes côtés m'ont beaucoup apporté), Pierre (merci pour tes idées de lectures, une pile énorme de livres m'attend pour l'après thèse). Une pensée toute particulière pour Soraya, César, Caroline, Fanny (merci pour ta grande capacité d'écoute et ta gentillesse) et Raquel (merci de m'avoir fait découvrir un petit peu de la Galice à travers du bon chorizo fumé et la liqueur aux herbes). On a partagé les "joies" de la rédaction et su se soutenir quand il le fallait.

Je ne saurais finir ces remerciements sans souligner le soutien de ma famille, mes parents, mes sœurs et mon petit scarabée qui m'ont toujours soutenue dans ce long parcours universitaire.

Enfin, je remercie du plus profond de mon cœur mon compagnon Victor, merci pour ta patience et ta compréhension durant ces longues années, merci pour ton soutien incommensurable, merci de faire partie de ma vie.

Table des matières

Introduction générale	1
I Capteur chimique optique - Mesure d'oxygène dissous	5
I.1 Généralités sur les capteurs d'oxygène	7
I.2 Principe de détection d'oxygène dissous par luminescence	8
I.2.1 Notions fondamentales sur la luminescence	8
I.2.2 Interaction entre la molécule d'oxygène et la luminescence	10
I.2.3 Principe de mesure	11
I.3 Molécules utilisées pour la détection d'oxygène dissous	13
I.4 Matrices d'encapsulation du fluorophore	14
I.5 Mesures de fluorescence sur couche mince	15
I.6 Étude d'une nouvelle alternative	16
I.7 Conclusion	17
Références	19
II Introduction à l'optique guidée	25
II.1 Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan	28
II.1.1 Description de la propagation par l'optique géométrique et ondulatoire	28
II.1.2 Description de la propagation par une approche électromagnétique	32
II.2 Confinement dans une structure guide canal	35
II.2.1 Méthode de l'indice effectif	36
II.2.2 Logiciel Optiwave - solveur de mode 3D	37
II.3 Couplage de la lumière dans le guide	38
II.3.1 Principaux coupleurs	38
II.3.2 Théorie du couplage <i>via</i> un réseau de diffraction	39
II.4 Pertes en optique guidée	43
II.5 Caractérisation d'un guide d'onde	45
II.5.1 Spectrométrie des lignes noires ou M-Lines	45
II.5.2 Banc de mesure optique	47
II.6 Conclusion	49
Références	51
III Procédé sol-gel et méthode de gravure	53
III.1 Principes du procédé sol-gel	55

TABLE DES MATIÈRES

III.1.1	Quelques généralités	55
III.1.2	Réaction en phase liquide	56
III.1.3	Stabilisation du sol	57
III.1.4	Dépôt en couches minces	59
III.2	Résines sol-gel	61
III.2.1	Résines hybrides organiques-inorganiques	61
III.2.2	Résines tout inorganiques	63
III.3	Procédure de photolithographie	65
III.4	Techniques de caractérisation opto-géométrique	67
III.4.1	Ellipsométrie spectroscopique	67
III.4.2	Microscopie à Force Atomique	70
III.5	Conclusion	72
	Références	73
IV	Étude d'une sous-couche de gaine hybride organique/inorganique	77
IV.1	Formulation et procédure de dépôt par voie sol-gel	79
IV.1.1	Formulation sol-gel	79
IV.1.2	Procédure de dépôt et traitements	80
IV.2	Caractérisations de la sous-couche de gaine	81
IV.2.1	Spectrométrie IRTF	81
IV.2.2	Topographie de surface et uniformité des échantillons	86
IV.2.3	Influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques	90
IV.2.3.1	Analyse par ellipsométrie spectroscopique	90
IV.2.3.2	Analyse par spectrométrie M-Lines	96
IV.3	Conclusion	98
	Références	99
V	Étude d'une couche guidante photogravable à base de résine TiBzAc	101
V.1	Formulation et procédure de dépôt par voie sol-gel	103
V.1.1	Formulation sol-gel	103
V.1.2	Procédure de dépôt et traitements	104
V.2	Caractérisations de la couche guidante	104
V.2.1	Spectrométrie IRTF	105
V.2.2	Topographie de surface et uniformité des échantillons	107
V.2.3	Influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques	108
V.2.4	Analyse optique par spectrophotométrie	110
V.2.5	Spectrométrie de fluorescence	113
V.3	Études en milieu tampon	115
V.3.1	Stabilité du signal de fluorescence	115

TABLE DES MATIÈRES

V.3.2	Pré-stabilisation à 37°C	118
V.3.3	Optimisation du protocole	120
V.3.4	Considérations sur l'hydrophobie de surface	121
V.4	Conclusion	122
	Références	123
VI	Architecture guidante à base de résines TiBzAc sur silicium	125
VI.1	Validation de l'architecture guidante - Simulations optiques	127
VI.1.1	Couche guidante	127
VI.1.2	Sous-couche de gaine	129
VI.2	Photogravure de la résine TiBzAc	131
VI.2.1	Études préliminaires	131
VI.2.2	Étude de motifs larges pour l'élaboration des guides canaux	136
VI.2.3	Étude de motifs fins pour l'élaboration des réseaux de diffraction	137
VI.3	Inscription des réseaux de diffraction sur les guides	139
VI.4	Mesures en mode guidé	143
VI.4.1	Couplage par la tranche	143
VI.4.1.1	Profil des modes guidés et longueurs de propagation	143
VI.4.1.2	Influence des stries	147
VI.4.2	Couplage par les réseaux de diffraction	149
VI.4.2.1	Modélisations	149
VI.4.2.2	Profils des modes guidés	152
VI.5	Conclusion	154
	Références	156
VII	Étude de l'architecture guidante sur verre	157
VII.1	Adaptation du protocole de gravure sur verre	159
VII.2	Validation de l'architecture guidante	160
VII.2.1	Modélisation optique et caractérisation M-Lines	160
VII.2.2	Profils des modes guidés	162
VII.2.2.1	Couplage par la tranche	163
VII.2.2.2	Couplage <i>via</i> les réseaux de diffraction	164
VII.3	Optimisation du positionnement de la fibre	164
VII.3.1	Positionnement angulaire	164
VII.3.2	Positionnement spatial	165
VII.4	Mesures de fluorescence en mode guidé	167
VII.5	Conclusion	173
	Références	175
VIII	Intégration de l'architecture guidante dans un système microfluidique	177
VIII.1	Conception de la cellule microfluidique	179
VIII.1.1	Élaboration du moule par lithographie	179

TABLE DES MATIÈRES

VIII.1.2	Élaboration du moule par impression 3D	181
VIII.2	Nouveau dispositif de mesure	182
VIII.3	Mesures en cellule microfluidique	184
VIII.4	Extrapolation à des guides canaux avec coupleur diffractant	187
VIII.5	Problématiques de mesures	189
VIII.6	Conclusion	193
	Références	195
	Conclusion générale et perspectives	197
	Liste des productions scientifiques	201

Introduction générale

Les capteurs chimiques optiques (CO) intégrés ont suscité un intérêt considérable au cours des deux dernières décennies dans les domaines d'application du biomédical. Ces capteurs permettent de contrôler et de surveiller les milieux de culture cellulaire grâce à la mesure en temps réel de paramètres physico-chimiques, e.g. l'oxygène dissous (OD), la température ou le pH, qui sont des paramètres clés pour contrôler la croissance et le bon développement des cellules. Dans la plupart des cas, les capteurs CO sont basés sur des variations de fluorescence lorsqu'un fluorophore approprié est mis en contact avec un analyte spécifique. Par exemple, en présence d'oxygène, l'émission de luminescence de certains complexes à base de métaux de transition, comme le ruthénium (II), le platine (II) ou encore le palladium (II), est sélectivement désactivée. Ainsi, l'intensité d'émission ou la durée de vie de l'état excité diminue avec l'augmentation de la concentration en oxygène moléculaire. Les fluorophores sont généralement encapsulés dans un polymère organique ou une matrice sol-gel. Au cours des dix dernières années, des matrices sol-gel ont souvent été proposées pour les applications des capteurs CO car, comparées aux matrices polymères organiques, le réseau inorganique conduit à une meilleure transparence optique et à une stabilité chimique, thermique et mécanique accrue.

De nombreux capteurs CO intégrés sont déjà disponibles dans le commerce, mais la recherche reste intensive dans ce domaine. En effet, si une configuration en couche mince convient parfaitement à leur intégration dans des dispositifs miniaturisés, elle souffre de limitations en termes de limite de détection. Pour cette raison, les composants optiques miniaturisés sous la forme de plates-formes microfluidiques inspirées de l'optique intégrée ou de la photonique ont récemment suscité un vif intérêt pour des applications comme capteur biologique. Les dispositifs miniaturisés permettent la fabrication de capteurs portables favorisant une détection rapide et sensible des paramètres biologiques. Les biocapteurs intégrés basés sur des guides d'ondes plans ou canaux ont été largement exploités au cours de la dernière décennie et plusieurs articles rapportent en particulier l'élaboration de tels dispositifs en utilisant une procédure sol-gel. Comparé aux nombreuses techniques traditionnellement utilisées dans la fabrication de dispositifs d'optique ou de photonique intégrée (faisceau électronique, CVD basse pression, pulvérisation magnétronique, échange d'ion, etc), le procédé sol-gel offre en effet un compromis idéal entre faible coût et mise en œuvre facile, qualité optique, robustesse mécanique et chimique.

Introduction générale

Cette thèse vise à développer une nouvelle architecture micro-structurée élaborée par voie sol-gel et dédiée à la détection optique d'OD. Cette détection est basée sur la fluorescence du tris (4,7-diphényl-1,10-phénanthroline) ruthénium (II) (Rudpp). Le Rudpp a été largement exploité dans les dispositifs de détection d'OD dérivés du sol-gel. Le but ultime de ces travaux est de développer une architecture sensible à l'OD constituée d'un guide d'onde canal dopé au Rudpp et doté à chaque extrémité de coupleurs diffractant. Dans cette configuration, le guide d'onde propagera les signaux d'excitation et d'émission, tandis que les coupleurs diffractant permettront une injection efficace du signal d'excitation dans le cœur du guide d'onde et une extraction efficace du signal d'émission vers un photo-détecteur. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur une architecture simplifiée avec un réseau de diffraction gravé uniquement en entrée d'un guide canal.

La thèse a été financée (subvention et fonctionnement) par le Labex CEMAM (Centre of Excellence of Multifunctional Architected Materials) et, depuis juin 2018, elle a fait l'objet d'un projet IRS intitulé BIOPTIC associant le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) à l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique – Laboratoire d'Hyperfréquence et de Caractérisation (IMEP-LAHC). L'élaboration des couches minces par voie sol-gel, leur structuration par photolithographie et leur caractérisation par spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier, ainsi que différentes caractérisations par spectrophotométrie ont été réalisées au LMGP. Les caractérisations opto-géométrique comme l'ellipsométrie spectroscopique et la microscopie à force atomique ont été réalisées sur la plateforme du Centre Interuniversitaire de MicroElectronique et Nanotechnologies (CIME-Nanotech). Enfin, la spectrométrie des lignes noires et divers bancs optiques ont été mis en œuvre à l'IMEP-LAHC et ont permis de caractériser l'architecture guidante.

Suite à cette introduction générale, le manuscrit est constitué de huit chapitres. Le sujet de thèse étant pluridisciplinaire, les trois premiers chapitres sont dédiés à l'état de l'art des différentes disciplines. L'application visée dans cette thèse étant de développer un capteur chimique optique, le chapitre I sera consacré à la définition de ce type de capteurs et permettra de faire une rétrospective des travaux qui leur ont été consacrés au cours des dernières années. Le but de nos travaux étant de mettre à profit l'optique guidée, les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension de ce domaine scientifique seront introduits dans le chapitre II. Le procédé sol-gel et la méthode de photolithographie utilisée dans ce travail feront l'objet du chapitre III, avec un focus particulier sur les différentes familles de résines photosensibles.

L'étude d'une résine sol-gel hybride organique-inorganique photo-polymérisable sous UVA sera présentée dans le chapitre IV en vue de proposer une sous-couche de gaine adaptée à des substrats de silicium. Nous verrons dans un premier temps comment est formulée cette résine par voie sol-gel puis nous en décrirons la procédure de dépôt. Les propriétés opto-géométriques

Introduction générale

de cette résine seront ensuite présentées sur la base de différentes techniques de caractérisation.

Une résine sol-gel photogravable à base d'un précurseur d'oxyde de titane sera étudiée dans le chapitre V. Comme dans le chapitre IV, la formulation par voie sol-gel de cette résine sera d'abord décrite, puis ses propriétés seront étudiées. Cette résine étant destinée à servir de couche guidante encapsulant le fluorophore Rudpp, des premières mesures de fluorescence en mode non guidé (pleine plaque) seront ensuite présentées.

Plusieurs substrats ont été utilisés dans ces travaux. Tout d'abord, l'architecture guidante sur silicium (avec sous-couche de gaine) sera exposée dans le chapitre VI. Ce chapitre permettra d'étudier la capacité de l'architecture à coupler un signal lumineux à l'aide de réseaux diffractant gravés sur des guides canaux. Dans ce chapitre, des simulations optiques permettront en particulier de valider les orientations expérimentales adoptées par la suite.

Le chapitre VII sera dédié à l'extrapolation de l'architecture sur un substrat de verre sans sous-couche de gaine. L'utilisation de ce nouveau substrat a nécessité d'adapter le protocole de gravure. La validation de l'architecture guidante sera également présentée. Une première preuve de concept du guidage d'un signal de fluorescence fera l'objet de la dernière partie de ce chapitre.

Le chapitre VIII est dédié à l'intégration de l'architecture guidante dans un dispositif incluant une cellule microfluidique qui permettra in fine de réaliser des mesures de teneurs variables d'oxygène en milieux aqueux. Nous présentons différentes études permettant de valider le dispositif et le protocole de mesure.

Finalement, une conclusion générale statue sur les différents résultats obtenus au cours de la thèse et propose plusieurs pistes de poursuite de ce travail.

Chapitre I

Capteur chimique optique - Mesure d'oxygène dissous

Sommaire

I.1	Généralités sur les capteurs d'oxygène	7
I.2	Principe de détection d'oxygène dissous par luminescence	8
I.2.1	Notions fondamentales sur la luminescence	8
I.2.2	Interaction entre la molécule d'oxygène et la luminescence	10
I.2.3	Principe de mesure	11
I.3	Molécules utilisées pour la détection d'oxygène dissous	13
I.4	Matrices d'encapsulation du fluorophore	14
I.5	Mesures de fluorescence sur couche mince	15
I.6	Étude d'une nouvelle alternative	16
I.7	Conclusion	17
	Références	19

I.1 Généralités sur les capteurs d'oxygène

Depuis le début des années 1980, la détection d'oxygène a fait l'objet de nombreuses études qui ont conduit à la mise au point de plusieurs capteurs se différenciant par leur méthode de détection et leur application [1, 2]. Ces capteurs peuvent être divisés en deux familles selon leur fonctionnement.

Les capteurs chimiques ont tout d'abord été grandement étudiés. On peut citer la méthode Winkler qui repose sur une titration indirecte de l'oxygène dissous (OD) dans une solution. Cette technique est plutôt encombrante et ne permet pas une détection en continue de l'OD [3]. La seconde méthode repose sur une variante classique de l'électrode chimique, appelée électrode de Clark. Elle permet de travailler dans de petits volumes de mesure contenant des milieux gazeux ou liquide. Mais cette méthode a démontré certaines limitations notamment dues aux électrodes qui consomment de l'oxygène, sont enclines à créer des interférences électrique, sont sensibles au flux, difficiles à être miniaturisées, et présentent également une limite d'utilisation dans le temps puisque l'électrolyte doit être remplacé périodiquement et l'anode a besoin d'être nettoyée avant chaque nouvelle mesure [4]. Des microélectrodes Clark ont été commercialisées mais elles sont trop coûteuses à la fabrication et ont montré une fragilité lors des mesures [5, 6].

Les capteurs chimique optiques (CO) ont fait l'objet d'une recherche intensive ces dernières décennies, tout particulièrement dans les domaines de l'industrie et du biomédical. Ces capteurs sont des dispositifs faciles à être miniaturisés et capables de surveiller en temps réel différents paramètres physico-chimiques comme par exemple l'OD, le pH ou encore la température qui sont des indicateurs essentiels à contrôler dans un milieu de culture cellulaire pour assurer la bonne croissance et le bon développement des cellules [7]. Ces capteurs CO sont attractifs car ils possèdent une haute sensibilité et sélectivité, et ils peuvent être fabriqués à faible coût. De nombreux dispositifs sont déjà commercialisés. On peut citer à titre d'exemple les compagnies Presens [8], Ocean Optics [9] et, dans le domaine du biomédical, OptiMedical Systems [10]. Mais la recherche demeure intensive en vue d'améliorer leurs performances.

La détermination de l'oxygène par ce genre de capteur peut être faite de différentes manières. Une de ces méthodes repose sur la détection spectroscopique de l'oxygène. Brièvement, cette technique consiste à mesurer l'émission intrinsèque de l'oxygène singulet (1O_2) à 1270 nm, mais cette émission est très faible et le temps de vie de l' 1O_2 est de l'ordre de la nanoseconde, donc cette méthode n'est pas adaptée pour des mesures en milieu aqueux où la concentration en oxygène est également très faible (~ 9 ppm à 20°C) [11, 12]. La majorité des capteurs CO d'oxygène sont basés sur une détection par luminescence à l'aide d'une sonde sensible contenue dans une matrice perméable à l'oxygène [1, 13, 14].

Dans cette étude, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à l'élaboration de ce type de capteur pour la détection d'oxygène dissous en utilisant le principe de mesure par luminescence. Cette méthode est développée en détail dans la partie suivante.

I.2 Principe de détection d'oxygène dissous par luminescence

La représentation traditionnelle d'un capteur CO est illustrée par la Figure I.1. Un tel capteur est typiquement constitué d'un pigment (luminophore) organique ou organométallique (suivant l'espèce à détecter), d'une matrice ou d'un substrat permettant d'immobiliser ce luminophore et d'une plateforme de transduction comportant un système d'excitation (LED, laser, fibre optique) et de détection (photodiode) relié à un système informatique afin de transcrire le signal lumineux.

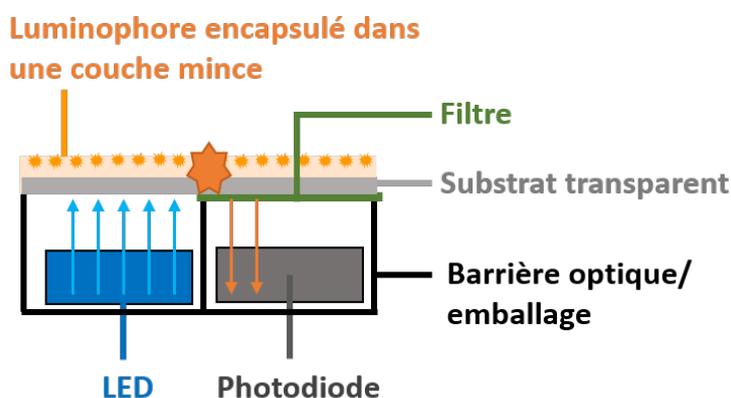


FIGURE I.1 – Exemple schématique de capteur CO pour la détection d'OD.

Pour la plupart des capteurs CO, leur principe de détection repose sur des variations du signal de luminescence lorsque le luminophore, incorporé dans une matrice perméable aux espèces gazeuses ou ioniques et excité à une longueur d'onde adéquate, est mis en contact avec l'espèce à détecter. Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord faire un rappel sur les notions fondamentales du phénomène de luminescence puis nous décrirons l'interaction de l'oxygène avec ce phénomène et les techniques de mesures qui en découlent.

I.2.1 Notions fondamentales sur la luminescence

La luminescence englobe plusieurs phénomènes qui peuvent-être différenciés selon le mode d'excitation. Dans cette étude, la luminescence sera définie par un phénomène de photoluminescence (PL) dont l'excitation se fait par absorption de photons. On peut ainsi distinguer deux types de photoluminescence, la fluorescence et la phosphorescence qui diffèrent lors de leur désexcitation, comme le montre le diagramme simplifié de Perrin-Jablonski représenté sur la Figure I.2.

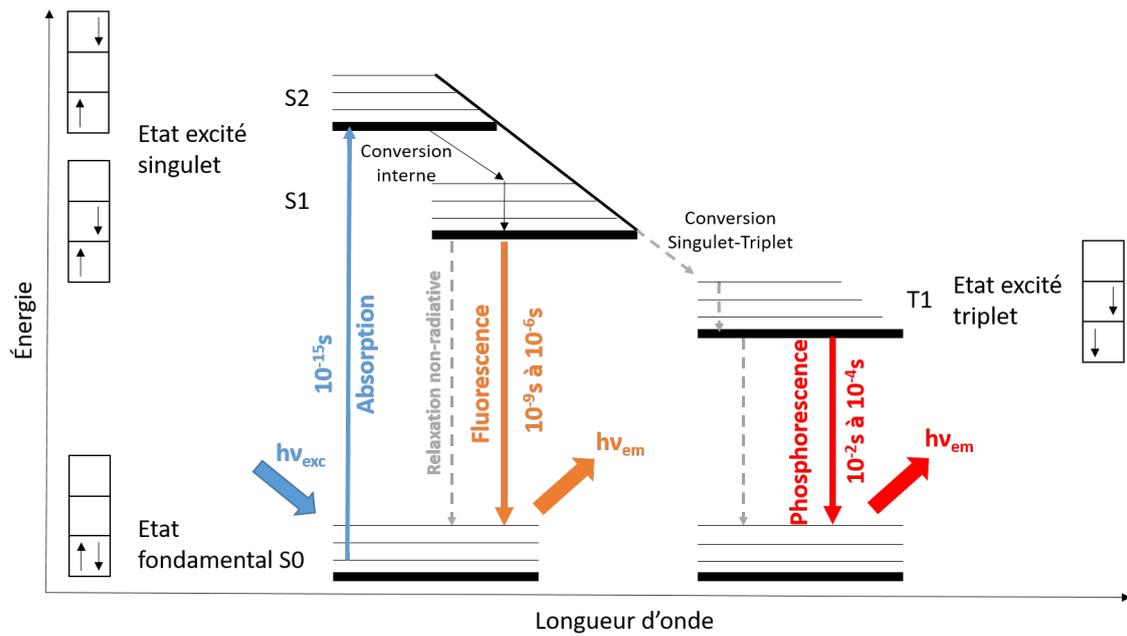


FIGURE I.2 – Représentation simplifiée du diagramme de Perrin-Jablonski [15]

Une molécule dans son état fondamental (noté S0) est dite stable et possède un système d'électrons appariés. Dans cet état, le principe de Pauli stipule que seulement deux électrons peuvent occuper la même orbitale et sont de spins opposés, ce qui implique que le spin total de la molécule est nul. S0 est un état "singulet" de faible énergie et l'action d'un rayonnement électromagnétique va entraîner l'absorption d'un photon par les électrons qui vont alors accéder à un niveau d'énergie plus élevé (état excité singulet S1 ou S2). Mais ces états excités sont instables et la molécule va rapidement vouloir revenir dans son état stable, soit par un processus de relaxation non radiative, soit par une désactivation radiative. Cette dernière représente le phénomène de photoluminescence. Le retour vers l'état stable à partir d'un état excité peut se faire de deux manières différentes. Si l'émission se produit entre deux états de spin de même multiplicité (S2 ou S1 → S0) le phénomène est appelé fluorescence. S'il se produit entre deux états de multiplicité différente (T1 → S0) alors on parlera de phosphorescence qui est un processus beaucoup plus lent que la fluorescence puisque la conversion inter-système (S1 → T1) est en principe interdite. Les photons émis par ces phénomènes ont une énergie plus faible que celle des photons absorbés (loi de Stokes). Donc, comme l'énergie est inversement proportionnelle à la longueur d'onde, le spectre d'émission est décalé vers des longueurs d'onde plus grandes que la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{em} > \lambda_{exc}$). Ce décalage est appelé déplacement de Stokes (Figure I.3).

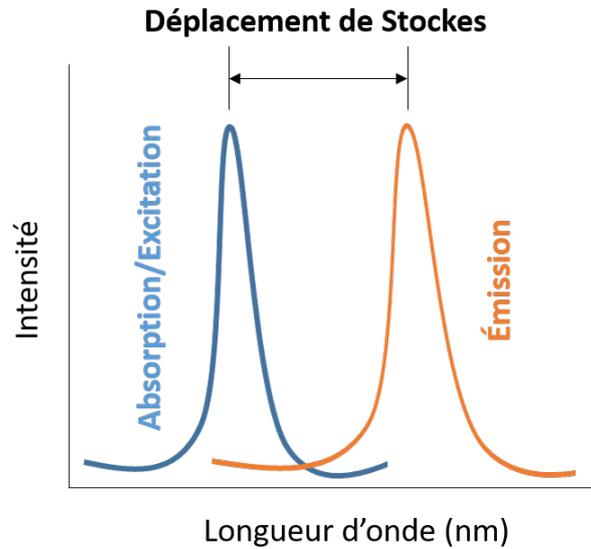
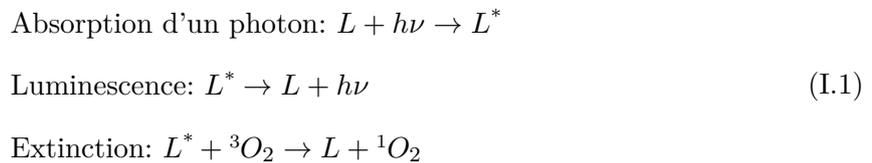


FIGURE I.3 – Illustration du déplacement de Stokes entre un spectre d'excitation et d'émission.

I.2.2 Interaction entre la molécule d'oxygène et la luminescence

Il est connu que la molécule d'oxygène à l'état triplet (3O_2) entraîne l'extinction de luminescence de nombreux luminophores. Le processus implique une collision dynamique entre la molécule 3O_2 et l'état excité du luminophore par un transfert d'énergie. Cette collision va entraîner la formation d'un oxygène singulet comme illustré par le mécanisme réactionnel suivant [15, 16] :



Avec L le luminophore dans son état fondamental et * désigne un état excité.

L'extinction dynamique par l'oxygène est un processus photo-physique. Il est totalement réversible, n'altère pas le luminophore et n'a donc aucun effet sur son spectre d'absorption. Ce phénomène conduit à une extinction de luminescence se traduisant par une diminution de son intensité ou du temps de vie à l'état excité [15, 17]. La relation entre l'intensité (ou le temps de vie) et la concentration en oxygène est donnée par la relation de Stern-Volmer [14] :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot \rho O_2
 \tag{I.2}$$

Avec I_0, I, τ_0 et τ : Intensité de luminescence et temps de vie à l'état excité respectivement en absence et en présence d'oxygène.

K_{SV} : Constante de Stern-Volmer ou coefficient de sensibilité du capteur.

ρO_2 : Pression partielle d'oxygène qui peut être remplacée par sa concentration $[O_2]$.

La Figure I.4 illustre la représentation graphique de $\frac{I}{I_0}$ ou $\frac{\tau}{\tau_0}$ en fonction de la concentration en oxygène. Dans un cas idéal, c'est-à-dire dans un environnement homogène, cette équation rend compte d'une droite, appelée droite de Stern-Volmer (droite bleu dans la Figure I.4), avec 1 le point à l'origine et K_{SV} le coefficient directeur. La détermination de K_{SV} permet d'évaluer le coefficient de sensibilité de chaque capteur. L'inverse de cette représentation (courbe noire), c'est-à-dire $\frac{I}{I_0}$ en fonction de la concentration en oxygène, permet d'évaluer la décroissance de la luminescence quand la concentration en oxygène augmente. Dans un cas plus général, les variations de $\frac{I}{I_0}$ ou $\frac{\tau}{\tau_0}$ peuvent dévier de la linéarité au-delà d'une concentration seuil en oxygène (courbe rouge dans la Figure I.4) et la droite de Stern-Volmer ne décrit plus qu'une gamme réduite de concentration.

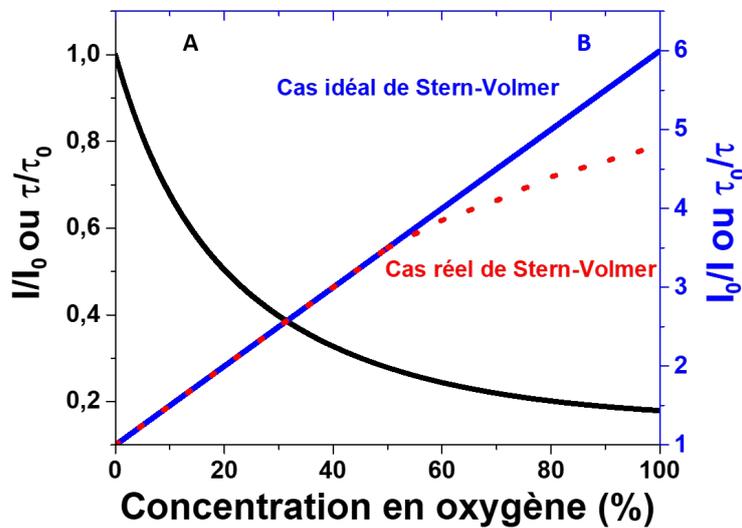


FIGURE I.4 – Représentation graphique de la diminution de l'intensité de luminescence en présence d'oxygène (A) et de l'équation de Stern-Volmer (B). La droite bleue représente le cas idéal dans un environnement homogène et les points rouges le cas réel dans un environnement hétérogène [2].

I.2.3 Principe de mesure

Généralement, le principe des capteurs CO d' O_2 repose soit sur un mode de mesure par extinction de l'intensité de fluorescence, soit sur une mesure par fluorimétrie de phase (mesure du temps de vie τ). Dans la grande majorité des cas, ces mesures sont réalisées en faisant varier la concentration en oxygène de 0 à 100%. La plupart des capteurs CO commercialisés utilisent une mesure par fluorimétrie de phase car τ_0 est une propriété intrinsèque du luminophore, indépendante des perturbations extérieures, et sa valeur est directement reliée à la constante de

Stern-Volmer par [18, 19] :

$$K_{SV} = k \cdot \tau_0 \quad (\text{I.3})$$

Avec k : Constante d'extinction bimoléculaire

Cependant, les mesures par fluorimétrie de phase sont relativement coûteuses puisque cette technique de mesure nécessite la mise en place de circuits électroniques de haute qualité et fournissant une réponse de détection rapide [20]. Dans la littérature, de nombreux capteurs CO d'O₂ sont basés sur un mode de mesure par extinction de l'intensité de fluorescence. Il a été reporté que cette technique présentait quelques inconvénients tels qu'une sensibilité à la source lumineuse (LED), une dérive due au positionnement du transducteur, à des changements de trajet optique ou à un environnement hétérogène d'encapsulation du fluorophore, et une dégradation ou photoblanchiment (photobleaching) de celui-ci [13, 16, 17, 19]. Ces inconvénients peuvent entraîner des dérives de linéarité dans les mesures comme représenté sur la Figure I.4 (point rouge). En revanche, un capteur d'oxygène basé sur un changement d'intensité de luminescence peut être relativement économique et la configuration optique est beaucoup plus simple à mettre en place qu'une mesure basée sur la durée de vie. De nombreuses études ont également montré qu'il était possible de s'affranchir de cette dérive de mesure. Par exemple, Demas et al. [21, 22] ont démontré qu'un environnement hétérogène autour du luminophore pouvait se traduire par deux environnements distincts et conduire à une dérive de linéarité. En d'autres termes, une partie du luminophore peut directement interagir avec l'oxygène pour entraîner son extinction de luminescence alors que, dans le second environnement, l'extinction peut ne pas avoir lieu ou être retardée dans le temps. Ainsi, ils ont introduit un modèle à deux dimensions pour fitter la courbe de Stern-Volmer. Cette équation de Stern-Volmer modifiée peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{f_1}{1 + K_{SV1} \cdot [O_2]} + \frac{f_2}{1 + K_{SV2} \cdot [O_2]} \quad (\text{I.4})$$

Avec f_1 et f_2 : Fractions de l'émission totale de chaque environnement ($f_1 + f_2 = 1$)

K_{SV1} et K_{SV2} : Constante de Stern-Volmer pour chaque environnement

Par ailleurs, ces problèmes de non linéarité sont souvent reportés pour de fortes concentrations en oxygène et la plupart des recherches ont montré que la calibration de ce type de capteur n'était pas aisée et que la constante de sensibilité d'un capteur donné pouvait varier d'une mesure à l'autre en fonction de l'instrumentation, des propriétés physico-chimiques, de l'environnement du capteur, mais également de la lumière ambiante et/ou d'une luminescence de fond. Ces problématiques de calibration peuvent être pénalisantes et, pour intégrer un capteur CO afin d'effectuer des mesures en continue, il est nécessaire de trouver une solution pour s'en affranchir. Les phénomènes de lumière parasite (ambiante et lumineuse) se traduisent

généralement par une dérive de la ligne de base au niveau des fortes longueurs d'onde sur les spectres d'émission. L'équipe de Zhang et al. [20] a récemment mis en place une stratégie de soustraction de cette luminosité de fond pour des mesures d'intensité de luminescence. Ils ont pu mettre en place pour chaque capteur testé un système d'étalonnage et obtenir des sensibilités identiques, quelles que soient les propriétés physico-chimiques du capteur et les configurations de mesure.

I.3 Molécules utilisées pour la détection d'oxygène dissous

Les capteurs d' O_2 ont tout d'abord été développés en utilisant des molécules organiques comme détecteur [23–25], mais ces composés présentaient une faible photo-stabilité et une durée de vie à l'état excité extrêmement courte (inférieure à la nanoseconde). Les recherches se sont très vite tournées vers une autre alternative en utilisant des complexes de métaux de transition du même groupe que le platine [26]. Les interactions de ces complexes avec l'oxygène pour des objectifs de détection sont très bien décrites dans la littérature [27–32]. Leur long temps de vie à l'état excité rend notamment plus favorable le phénomène d'extinction de luminescence par collision dynamique avec l'oxygène. Les plus utilisés des complexes fluorescents sont ceux à base de ruthénium (II) avec une durée de vie à l'état excité de l'ordre de la microseconde. La phosphorescence du platine(II) et du palladium(II) complexés à des porphyrines est également utilisée en raison d'une durée de vie d'excitation qui est de l'ordre de 100 à 1000 μs , ce qui favorise une forte sensibilité à la détection d' O_2 [14, 33]. A titre d'exemple, dans l'industrie alimentaire, l'emballage des aliments est un critère primordial conditionnant une conservation optimale. Pour pouvoir contrôler si l'emballage est bien hermétique, le pourcentage d'oxygène doit-être inférieure à 2 mol% soit environ 26 ppm. Pour ces teneurs en oxygène extrêmement faibles, il a été mis en place des détecteurs fonctionnant sur le principe de phosphorescence des complexes de platine ou de palladium. Sachant que le phénomène de phosphorescence est beaucoup plus lent que la fluorescence, cela va permettre d'atteindre une sensibilité accrue adaptée à des concentrations très faibles en oxygène [14]. Dans la littérature, il a été également démontré que les capteurs CO d' O_2 à base de complexes de ruthénium pouvaient détecter l'oxygène dissous pour des concentrations comprises entre 0 et 3 mol% (0 et 40 ppm) [34, 35] et jusqu'à 377 torr soit 50 mol% pour l'oxygène gazeux [14]. Sachant que la solubilité de l'oxygène dissous dans l'eau en équilibre avec l'air à 20°C est d'environ 0,7 mol% (9 ppm) et la pression d'oxygène dans l'air est de l'ordre de 159 torr, soit 21 mol% (280 ppm), pour des mesures dans les milieux biologiques, les complexes de ruthénium fluorescents sont donc très bien adaptés et très souvent privilégiés.

Ces complexes de métaux de transition présentent de nombreux avantages à être utilisés dans les applications de détection d'OD. En plus d'avoir une forte absorption dans le domaine

du visible, leur durée de vie à l'état excité (τ) est élevée, leur rendement quantique est important et ils possèdent un large déplacement de Stokes qui permet de limiter considérablement le phénomène d'auto-absorption de luminescence [14, 36]. Dans la littérature, les complexes de métaux de transition les plus utilisés sont $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ [37, 38], $[Ru(phen)_3]^{2+}$ [39], $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ [40, 41], (PtOEP) [42], (PtTFPP) [33], (PdOEP) [43]. Klimant et al. ont aussi récemment reporté un nouveau complexe à base d'iridium(III) présenté comme un composé très luminescent et qui peut être utilisé comme capteur d' O_2 [44]. On peut également citer McDonagh et al., qui ont étudié intensivement depuis les années 90 les capteurs CO et couramment utilisé dans leurs études le complexe tris(4,7-diphényl-1,10-phenantroline)ruthénium(II)-dichloride ($[Ru(dpp)_3]^{2+}$) pour la détection d'oxygène gazeux ou dissous [41, 45, 46]. Ce complexe possède les caractéristiques suivantes :

- a) Une haute stabilité thermique, chimique et photochimique ;
- b) Un fort coefficient d'extinction molaire ($\epsilon = 28\ 400\ M^{-1}.cm^{-1}$) ;
- c) Une durée de vie à l'état excité élevée ($\tau = 5\ \mu s$) ;
- d) Un rendement quantique élevé ($\phi = 0,4$) ;
- e) Un large déplacement de Stokes d'environ 150 nm avec une longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}) de 460 nm et une longueur d'onde d'émission (λ_{em}) de 610nm.

Toutes ces caractéristiques font que le complexe $[Ru(dpp)_3]^{2+}$ (noté Rudpp dans les chapitres suivants) est le plus couramment utilisé pour la détection d' O_2 et c'est donc le composé qui sera choisi dans le cadre de cette étude. Il est à noter que nous n'avons pas trouvé de données concernant le schéma de désexcitation de ce complexe, ce qui aurait permis d'établir rigoureusement si cette désexcitation procède par émission de fluorescence ou de phosphorescence. Toutefois, la littérature le mentionnant pour des applications à la détection d'oxygène gazeux ou dissous faisant référence au terme de fluorophore [41, 45, 46], c'est donc ce terme (et celui de fluorescence) qui sera utilisé par la suite.

I.4 Matrices d'encapsulation du fluorophore

Comme on a pu le voir précédemment le milieu d'encapsulation du fluorophore peut jouer un rôle important dans la sensibilité du capteur. Un critère essentiel dans le choix du matériau d'encapsulation est sa capacité à solubiliser de manière homogène le fluorophore.

Les R&D sur les capteurs CO se sont tournées dans un premier temps sur l'incorporation des fluorophores dans des matrices à base de polymères organiques, comme le polystyrène [47, 48], le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [49], le polychlorure de vinyle [50–52] ou encore de l'éthylcellulose [47, 52]. Même si certains de ces capteurs ont pu être optimisés pour des

applications spécifiques, leur utilisation peut entraîner des dérives importantes par rapport à l'équation de Stern-Volmer donc des problèmes de calibration [50, 53].

Ces dernières années les recherches se sont essentiellement tournées vers des matrices synthétisées par voie sol-gel (dont les principes seront décrits au chapitre III). Par exemple le fluorophore peut-être adsorbé sur des microbilles de silice [47] ou encore intégré dans du silicone [40]. MacCraith et al. ont étudié une large gamme de capteur d' O_2 pour incorporer le fluorophore Rudpp dans des matrices élaborées par voie sol-gel à partir de précurseur à base d'alcoxyde de silicium comme le tétraéthoxysilane (TEOS) [34, 54, 55], ou encore des précurseurs silane modifiés appelé ORMOSILs (de l'anglais Organically Modified Silica) [19, 41, 45, 56]. Les sol-gels à base d'alcoxyde de titane ont beaucoup été étudiés pour leur propriété photocatalytique et leur capacité à servir de matériau de support dans les cellules solaires mais, à notre connaissance, une seule étude mentionne leur utilisation comme matrice support d'un fluorophore pour la détection d' O_2 [57]. De manière générale, les matrices sol-gel présentent de nombreux avantages (détaillées dans le chapitre III) en termes de qualité optique (meilleure transparence), durabilité (meilleure stabilité chimique, thermique et mécanique) et fonctionnalité [58, 59]. Un avantage clé des matériaux sol-gel par rapport aux polymères est de pouvoir ajuster de nombreux paramètres de synthèse tels que le pH du sol, la quantité d'eau, le vieillissement et les températures de traitements. D'autres fonctionnalités rendent leur utilisation très attractive, comme de nombreuses techniques d'enduction (e.g. dip-coating sur des fibres optiques, spin-coating sur des substrats plans). Le procédé sol-gel a été utilisé dans ce travail pour l'élaboration et la structuration de couches minces dopées avec le fluorophore Rudpp.

I.5 Mesures de fluorescence sur couche mince

Dans ce travail, la fluorescence a dans un premier temps été mesurée au LMGP sur des couches pleines plaque (non gravée) à l'aide d'un spectrophotomètre Multimode "Plate reader infinite 200 Pro – Tecan". Cet appareil permet d'acquérir en mode fluorescence des spectres d'excitation et d'émission sur un large intervalle de longueurs d'onde allant de 200 à 1000 nm. Ces mesures peuvent être réalisées à l'air et en milieu aqueux. Le système de mesure est représenté sur la Figure I.5

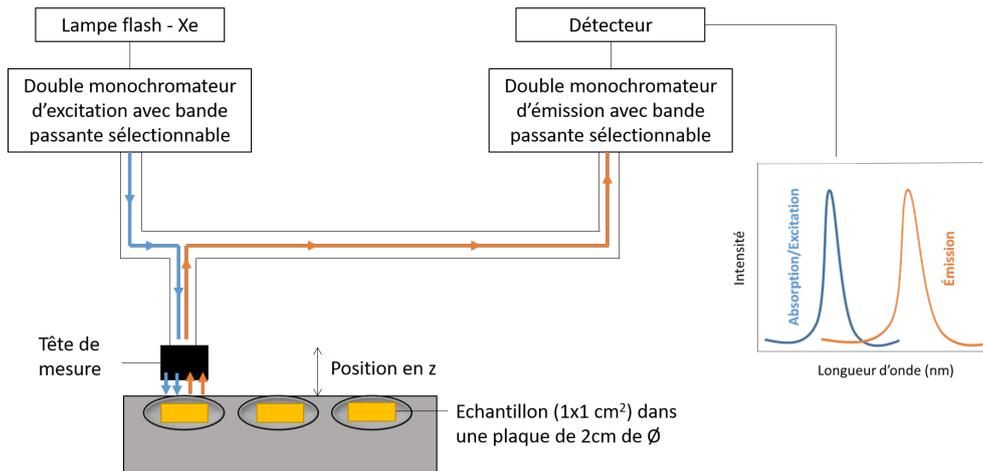


FIGURE I.5 – Représentation schématique d'un spectrophotomètre fonctionnant en mode fluorescence (infini 200 PRO-TECAN).

Le trajet de la lumière d'excitation va de la source lumineuse (lampe flash Xe) à la tête de mesure puis la lumière émise par l'échantillon est dirigée vers le détecteur *via* un système de fibre optique, ce qui permettra ensuite d'extraire les spectres appropriés. La longueur d'onde d'excitation ou d'émission peut être définie avec un pas de mesure de 5 à 10 nm. La source lumineuse fonctionne à 400Hz et le nombre de flashes peut être sélectionné entre 5 et 25. Un des paramètres importants est le choix approprié du gain de mesure. Sa valeur est dans un premier temps calculée à partir d'un échantillon modèle puis définie manuellement afin de comparer les mesures entre elles. La hauteur entre l'échantillon et la tête de mesure (position z) peut être également définie. Les mesures ont été réalisées sur des couches pleine plaque déposées sur un substrat de silicium et introduites dans l'enceinte de l'appareil dans un porte échantillon de six puits permettant l'analyse simultanée de plusieurs échantillons et l'introduction d'une solution aqueuse.

I.6 Étude d'une nouvelle alternative

Si une configuration en couche mince est parfaitement adaptée à des dispositifs miniaturisés (Figure I.1), et même si de nombreuses études ont été réalisées sur des capteurs CO plans, cette configuration souffre de restrictions sévères en termes de sensibilité de détection, ce qui découle en partie de la faible fraction de lumière émise par le fluorophore et reçue par le photodétecteur (la fluorescence étant émise de façon spatialement isotrope) et de la faible quantité de fluorophores encapsulés dans une matrice en couche mince. Une nouvelle approche a émergé ces

dernières années. A titre d'exemple, dans la littérature on peut trouver des plateformes dopées avec un fluorophore permettant un confinement de la lumière dans la couche sensible (Figure I.6). L'un des exemples le plus représentatif dans la littérature est une plateforme guide d'onde plan (Figure I.6A) qui a été largement étudiée dans le domaine des biocapteurs intégrés [59–66] et permet un confinement vertical de la lumière. Le confinement en deux dimensions peut-être obtenu à l'aide d'un guide canal (Figure I.6B) ayant une largeur finie et qui peut être réalisé par la gravure sélective d'un guide plan [67–69]. L'idée est donc d'augmenter la quantité de fluorophores excités et ainsi de permettre une sensibilité de détection accrue, ceci grâce à la propagation des signaux d'excitation et d'émission dans un guide plan ou un guide canal.

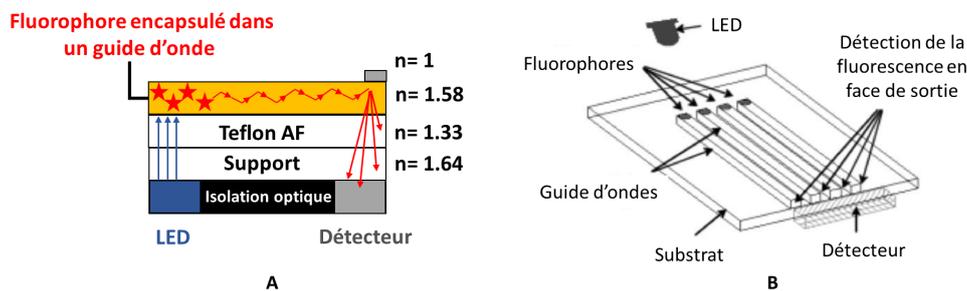


FIGURE I.6 – Représentation d'un capteur optique sous la forme d'un guide d'onde planaire (A) et d'un guide canal (B) dopé avec un fluorophore (adapté respectivement de Mayr et al. [63] et Burke et al. [70]).

Dans ce travail, nous avons opté pour la deuxième option qui repose sur les principes décrits au chapitre II. Des mesures de fluorescence sur ce genre de structure ne sont pas réalisables à l'aide du spectrophotomètre décrit dans le paragraphe I.5. La fluorescence en mode guidé a été mesurée à l'IMEP-LAHC à l'aide de bancs optiques qui seront également décrits dans le chapitre II ainsi que dans le chapitre VIII.

I.7 Conclusion

L'objectif de la thèse est d'orienter la recherche sur les capteurs CO d'OD dans des directions innovantes permettant d'augmenter la sensibilité de détection en proposant une architecture micro-structurée inspirée de la littérature et basée sur les principes de l'optique guidée qui seront introduits dans le chapitre II. Nous avons pu voir dans ce chapitre que les capteurs CO d'oxygène sont beaucoup plus sensibles que certains capteurs chimiques. Ils ont également comme avantage d'être compatibles avec une large gamme de plateformes et de systèmes de

détection miniaturisés. En revanche, certaines études ont montré qu'il pouvait exister une limite de détection et de sensibilité dans des milieux à faible taux d'oxygène. Ces limitations peuvent entre autre provenir de phénomènes physico-chimiques externes au fluorophore, comme par exemple l'effet de la température dans l'environnement de mesure, ou encore d'un milieu d'encapsulation hétérogène. Elles peuvent être contournées par un choix approprié du couple fluorophore/matrice d'encapsulation. En particuliers, différents matériaux sol-gel ont été utilisés comme matrice. Le principe du sol-gel et la description de ces matrices et de leurs techniques d'élaboration seront détaillés dans le chapitre III.

Références

- [1] R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, and S. A. Akbar. Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *J. Mater. Sci.*, 38(21):4271–4282, nov. 2003.
- [2] X. Wang and O. S. Wolfbeis. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. *Chem. Soc. Rev.*, 43(10):3666–3761, apr. 2014.
- [3] T. Labasque, C. Chaumery, A. Aminot, and G. Kergoat. Spectrophotometric Winkler determination of dissolved oxygen: re-examination of critical factors and reliability. *Mar. Chem.*, 88(1-2):53–60, aug 2004.
- [4] L. C. Clark. Monitor and control of blood tissue oxygen tensions. *ASAIO Journal*, 2(1):41–48, apr. 1956.
- [5] H. Suzuki, A. Sugama, and N. Kojima. Miniature Clark-type oxygen electrode with a three-electrode configuration. *Sens. Actuators B Chem.*, 2(4):297–303, oct. 1990.
- [6] C.-C. Wu, T. Yasukawa, H. Shiku, and T. Matsue. Fabrication of miniature Clark oxygen sensor integrated with microstructure. *Sens. Actuators B Chem.*, 110(2):342–349, oct. 2005.
- [7] C. Demuth, J. Varonier, V. Jossen, R. Eibl, and B. Eibl. Novel probes for pH and dissolved oxygen measurements in cultivations from millilitre to benchtop scale. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 100(9):3853–3863, may 2016.
- [8] Presens. Product: O2 sensorplug. <https://www.presens.de/products/detail/o2-sensorplug.html>, June 2019.
- [9] Ocean Optcis. The all oceanoptics.com. <https://www.oceaninsight.com/>, January 2020.
- [10] Optimedical. Opti medical systems. <https://www.optimedical.com/index.html>, January 2020.
- [11] S. Jockusch, N. J. Turro, E. K. Thompson, M. Gouterman, J. B. Callis, and G. E. Khalil. Singlet molecular oxygen by direct excitation. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7(2):235–239, feb. 2008.
- [12] G. E Khalil, A. Chang, M. Gouterman, J. B. Callis, L. R. Dalton, N. J. Turro, and S. Jockusch. Oxygen pressure measurement using singlet oxygen emission. *Rev. Sci. Instrum.*, 76(5):054101, apr. 2005.
- [13] J. N Demas, B. A. DeGraff, and P. B. Coleman. Oxygen sensors based on luminescence quenching. *Anal. Chem.*, 71(23):793A–800A, dec. 1999.
- [14] A. Mills. Optical oxygen sensors. *Platin. Met. Rev.*, 41(3):115–126, 1997.
- [15] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence, Spectroscopy*. Springer US, third edition, 2006.
- [16] J. R. Lakowicz and G. Weber. Quenching of fluorescence by oxygen. Probe for structural fluctuations in macromolecules. *Biochemistry*, 12(21):4161–4170, oct. 1973.
- [17] B. Valeur and M. N Berberan-Santos. *Molecular Fluorescence Principles and Applications*, page 399. WILEY-VCH, second edition, 2013.

- [18] P. Hartmann, M. J. P. Leiner, and M. E. Lippitsch. Response characteristics of luminescent oxygen sensors. *Sens. Actuators B Chem.*, 29(1-3):251–257, oct. 1995.
- [19] C. McDonagh, C. Kolle, A. K. McEvoy, D. L. Dowling, A. A. Cafolla, S. J. Cullen, and B. D. MacCraith. Phase fluorometric dissolved oxygen sensor. *Sens. Actuators B Chem.*, 74(1-3):124–130, apr. 2001.
- [20] Y. Zhang, L. Ding, W. Zhang, Y. Lian, and X. Wang. A background-subtraction strategy leads to ratiometric sensing of oxygen without recalibration. *The Analyst*, 143(21):5120–5126, nov. 2018.
- [21] E. R. Carraway, J. N. Demas, and B. A. DeGraff. Luminescence quenching mechanism for microheterogeneous systems. *Anal. Chem.*, 63(4):332–336, feb. 1991.
- [22] J. N. Demas, B. A. DeGraff, and W. Xu. Modeling of Luminescence Quenching-Based Sensors: Comparison of Multisite and Nonlinear Gas Solubility Models. *Anal. Chem.*, 67(8):1377–1380, apr. 1995.
- [23] M. E. Cox and B. Dunn. Detection of oxygen by fluorescence quenching. *Appl. Opt.*, 24(14):2114, jul. 1985.
- [24] O. S. Wolfbeis, H. E. Posch, and H. W. Kroneis. Fiber optical fluorosensor for determination of halothane and or oxygen. *Anal. Chem.*, 57(13):2556–2561, nov. 1985.
- [25] W. Xu, R. Schmidt, M. Whaley, J. N. Demas, B. A. DeGraff, E. K. Karikari, and B. L. Farmer. Oxygen sensors based on luminescence quenching: interactions of pyrene with the polymer supports. *Anal. Chem.*, 67(18):3172–3180, sep. 1995.
- [26] J. N. Demas and B. A. DeGraff. Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes. *Coord. Chem. Rev.*, 211(1):317–351, jan. 2001.
- [27] G. A. Crosby and R. J. Watts. Spectroscopic characterization of complexes of ruthenium(II) and iridium(III) with 4,4'-diphenyl-2,2'-bipyridine and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. *J. Am. Chem. Soc.*, 93(13):3184–3188, jun. 1971.
- [28] J. N. Demas. Photophysical pathways in metal complexes. *J. Chem. Educ.*, 60(10):803, oct. 1983.
- [29] M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Glasper, and D. J. Robbins. Luminescent metal complexes. Part 2. A model for the luminescence properties of the tris-chelates of substituted 2,2'-bipyridyls with ruthenium (II). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2(8):1303–1307, jan. 1984.
- [30] P. C. Alford, M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Glasper, and D. J. Robbins. Luminescent metal complexes. Part 5. Luminescence properties of ring-substituted 1,10-phenanthroline tris-complexes of ruthenium(II). *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2(5):705–709, jan. 1985.
- [31] T. J. Meyer. Photochemistry of metal coordination complexes: metal to ligand charge transfer excited states. *Pure Appl. Chem.*, 58(9):1193–1206, jan. 1986.

- [32] V. Balzani and A. Juris. Photochemistry and photophysics of Ru(II)polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments. *Coord. Chem. Rev.*, 211(1):97–115, jan. 2001.
- [33] S.-K Lee and I. Okura. Optical Sensor for Oxygen Using a Porphyrin-doped Sol-Gel Glass. *Analyst*, 122(1):81–84, jan. 1997.
- [34] C. McDonagh, B. D . MacCraith, and A. K. McEvoy. Tailoring of Sol-Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase. *Anal. Chem.*, 70(1):45–50, jan. 1998.
- [35] C. McDonagh, A. M . Shields, A. K. McEvoy, B. D . MacCraith, and J. F. Gouin. Optical Sol-Gel-Based Dissolved Oxygen Sensor: Progress towards a commercial instrument. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13(1-3):207–211, jan. 1998.
- [36] B. D . MacCraith, G. O’Keeffe, C. McDonagh, and A. K. McEvoy. Led-based fibre optic oxygen sensor using sol-gel coating. *Electron. Lett.*, 30(11):888–889, may. 1994.
- [37] O. S. Wolfbeis, L. J. Weis, M. J. P. Leiner, and W. E. Ziegler. Fiber-optic fluorosensor for oxygen and carbon dioxide. *Anal. Chem.*, 60(19):2028–2030, oct. 1988.
- [38] E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, and J. R. Bacon. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes. *Anal. Chem.*, 63(4):337–342, feb. 1991.
- [39] M. C. Moreni-Bondi, O. S. Wolfbeis, M. J. Leiner, and B. P. Schaffar. Oxygen optrode for use in a fiber-optic glucose biosensor. *Anal. Chem.*, 62(21):2377–2380, nov. 1990.
- [40] J. R. Bacon and J. N. Demas. Determination of oxygen concentrations by luminescence quenching of a polymer-immobilized transition-metal complex. *Anal. Chem.*, 59(23):2780–2785, dec. 1987.
- [41] A. K. McEvoy, C. McDonagh, and B. D . MacCraith. Dissolved oxygen sensor based on fluorescence quenching of oxygen-sensitive ruthenium complexes immobilized in sol-gel derived porous silica coatings. *Anal. Chem.*, 121(6):785–788, jan. 1996.
- [42] A. K. McEvoy, C. McDonagh, and B. D . MacCraith. Oxygen sensing based on lifetime of photoexcited triplet state of platinum porphyrin-polystyrene film using time-resolved spectroscopy. *J. Porphyr. Phthalocyanines*, 4(3):292–299, apr. 2000.
- [43] S.-K Lee and I. Okura. Photostable Optical Oxygen Sensing Material: Platinumtetraakis(pentafluorophenyl)porphyrin Immobilized in Polystyrene. *Anal. Commun.*, 34(6):185–188, jan. 1997.
- [44] S. M. Borisov and I. Klimant. Ultrabright Oxygen Optodes Based on Cyclometalated Iridium(III) Coumarin Complexes. *Anal. Chem.*, 79(19):7501–7509, oct. 2007.
- [45] C. Higgins, D. Wencel, C. S. Burke, B. D. MacCraith, and C. McDonagh. Novel hybrid optical sensor materials for in-breath o2 analysis. *The Analyst*, 133(2):241–247, feb. 2008.
- [46] J. Estella, D. Wencel, J. P. Moore, M. Sourdain, and C. McDonagh. Fabrication and performance evaluation of highly sensitive hybrid sol-gel derived oxygen sensor films based on a fluorinated precursor. *Anal. Chim. Acta*, 666(1-2):83–90, may. 2010.

- [47] P. Hartmann, W. Ziegler, G. Holst, and D. W. Lübbers. Oxygen flux fluorescence lifetime imaging. *Sens. Actuators B Chem.*, 38(1):110–115, jan. 1997.
- [48] R. Shinar, Z. Zhou, B. Choudhury, and J. Shinar. Structurally integrated organic light emitting device-based sensors for gas phase and dissolved oxygen. *Anal. Chim. Acta*, 568(1-2):190–199, may. 2006.
- [49] A. Mills and M. Thomas. Fluorescence-based Thin Plastic Film Ion-pair Sensors for Oxygen. *Analyst*, 122(1):63–68, jan. 1997.
- [50] P. Hartmann and W. Trettnak. Effects of polymer matrices on calibration functions of luminescent oxygen Sensors Based on Porphyrin Ketone Complexes. *Anal. Chem.*, 68(15):2615–2620, jan. 1996.
- [51] I. Klimant, M. Köhl, R. N. Glud, and G. Holst. Optical measurement of oxygen and temperature in microscale: strategies and biological applications. *Sens. Actuators B Chem.*, 38(1):29–37, jan. 1997.
- [52] K. Eaton, B. Douglas, and P. Douglas. Luminescent oxygen sensors: time-resolved studies and modeling of heterogeneous oxygen quenching of luminescence emission from Pt and Pd octaethylporphyrins in thin polymer films. *Sens. Actuators B Chem.*, 97(1):2–12, jan. 2004.
- [53] S. M. Grist, L. Chrostowski, and K. C. Cheung. Optical Oxygen Sensors for Applications in Microfluidic Cell Culture. *Sensors*, 10(10):9286–9316, oct. 2010.
- [54] A. K McEvoy, C. McDonagh, and B. D. MacCraith. Optimisation of sol-gel-derived silica films for optical oxygen sensing. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8(1-3):1121–1125, fev. 1997.
- [55] C. McDonagh, P. Bowe, K. Mongey, and B. D. MacCraith. Characterisation of porosity and sensor response times of sol-gel-derived thin films for oxygen sensor applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 306(2):138–148, aug. 2002.
- [56] P. Lavin, C. McDonagh, and B. D. MacCraith. Optimization of Ormosil Films for Optical Sensor Applications. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 13(1-3):641–645, jan. 1998.
- [57] A. Mills, A. Graham, and C. O'Rourke. A novel, titania sol-gel derived film for luminescence-based oxygen sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, 190:907–912, jan. 2014.
- [58] J. Lin and C. W. Brown. Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing. *TrAc Trends Anal. Chem.*, 16(4):200–211, apr. 1997.
- [59] M. M. Collinson. Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *TrAc Trends Anal. Chem.*, 21(1):31–39, jan. 2002.
- [60] C. S. Burke, L. Polerecky, and B. D. MacCraith. Design and fabrication of enhanced polymer waveguide platforms for absorption-based optical chemical sensors. *Meas. Sci. Technol.*, 15(6):1140–1145, may. 2004.
- [61] Y. Enami, T. Fukuda, and S. Suye. Sol-gel silica planar waveguide doped with green fluorescent protein for in-line biosensors. *Appl. Phys. Lett.*, 91(20):203507, nov. 2007.
- [62] D. S. Bagal, A. Vijayan, R. C. Aiyer, R. N. Karekar, and M. S. Karve. Fabrication of sucrose biosensor based on single mode planar optical waveguide using co-immobilized plant invertase and GOD. *Biosens. Bioelectron.*, 22(12):3072–3079, jun. 2007.

- [63] T. Mayr, T. Abel, B. Enko, S. Borisov, C. Konrad, S. Köstler, B. Lamprecht, S. Sax, E. J. W. List, and I. Klimant. A planar waveguide optical sensor employing simple light coupling. *Analyst*, 134(8):1544–1547, jul. 2009.
- [64] M. D. Stephens, G. Yuan, K. L. Lear, and D. S. Dandy. Optical and physical characterization of a local evanescent array coupled biosensor: Use of evanescent field perturbations for multianalyte sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, 145(2):769–774, mar. 2010.
- [65] E. Benito-Peña, M. G. Valdés, B. Glahn-Martínez, and M. C. Moreno-Bondi. Fluorescence based fiber optic and planar waveguide biosensors. A review. *Anal. Chim. Acta*, 943:17–40, nov. 2016.
- [66] X. Xing, W. Liu, T. Li, S. Xing, X. Fu, D. Wu, D. Liu, and Z. Wang. A portable optical waveguide resonance light-scattering scanner for microarray detection. *Analyst*, 141(1):199–205, dec. 2016.
- [67] M. Hajj-Hassan, T. Gonzalez, E. Ghafar-Zadeh, H. Djeghelian, V. Chodavarapu, M. Andrews, and D. Therriault. Direct-Dispense Polymeric Waveguides Platform for Optical Chemical Sensors. *Sensors*, 8(12):7636–7648, dec. 2008.
- [68] R. Copperwhite, M. O’Sullivan, C. Bootthman, A. Gorin, C. McDonagh, and M. Oubaha. Development and characterisation of integrated microfluidics on waveguide-based photonic platforms fabricated from hybrid materials. *Microfluid. Nanofluidics*, 11(3):283–296, sept. 2011.
- [69] M. Oubaha, A. Gorin, C. McDonagh, B. Duffy, and R. Copperwhite. Development of a multianalyte optical sol-gel biosensor for medical diagnostic. *Sens. Actuators B Chem.*, 221:96–103, dec. 2015.
- [70] C. S. Burke, O. McGaughey, J. M. Sabattié, H. Barry, A. McEvoy, C. McDonagh, and B. D. MacCraith. Development of an integrated optic oxygen sensor using a novel, generic platform. *Analyst*, 130(1):41–45, dec. 2005.

Chapitre II

Introduction à l'optique guidée

Sommaire

II.1	Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan	28
II.1.1	Description de la propagation par l'optique géométrique et ondulatoire	28
II.1.2	Description de la propagation par une approche électromagnétique . .	32
II.2	Confinement dans une structure guide canal	35
II.2.1	Méthode de l'indice effectif	36
II.2.2	Logiciel Optiwave - solveur de mode 3D	37
II.3	Couplage de la lumière dans le guide	38
II.3.1	Principaux coupleurs	38
II.3.2	Théorie du couplage <i>via</i> un réseau de diffraction	39
II.4	Pertes en optique guidée	43
II.5	Caractérisation d'un guide d'onde	45
II.5.1	Spectrométrie des lignes noires ou M-Lines	45
II.5.2	Banc de mesure optique	47
II.6	Conclusion	49
Références	51

Les capteurs intégrés basés sur l'optique guidée ont été largement exploités au cours de la dernière décennie [1–8]. Le principe de cette technique repose sur le confinement et la propagation d'un champ électromagnétique. Ce confinement doit être maintenu dans un milieu restreint afin de propager les ondes lumineuses dans une direction donnée. Ces dispositifs, appelés guide d'onde, sont des systèmes dans lesquels la propagation de la lumière est obtenue par le contrôle approprié de la taille d'une zone de haut indice de réfraction (appelée cœur du guide), et également par l'écart entre son indice de réfraction et ceux des milieux qui l'entourent. Ces critères permettent à la lumière d'être en condition de réflexion totale à l'interface entre ces différents milieux. Par exemple, dans le cas d'une fibre optique (Figure II.1A) qui est basée sur une configuration cylindrique, la lumière est confinée dans un milieu d'indice de réfraction noté n_G entouré d'un autre milieu que l'on appelle gaine (avec $n_{gaine} < n_G$). La transposition en optique intégrée la plus simple de ce dispositif est le guide d'onde plan (Figure II.1B). Dans cette configuration, la lumière est également confinée dans un milieu d'épaisseur d et d'indice de réfraction n_G déposé sur un substrat d'indice de réfraction n_{sub} et recouvert d'un superstrat d'indice de réfraction n_{sup} . Le confinement peut être soit symétrique ($n_{sub} = n_{sup}$), soit asymétrique ($n_{sub} \neq n_{sup}$), avec $n_G > n_{sup}$ et n_{sub} . Le guide plan représente le cas le plus simple où le confinement de la lumière dans le cœur du guide est uniquement vertical (suivant l'axe Ox). Le confinement de la lumière en deux dimensions peut être obtenu à l'aide d'un guide d'onde canal ayant une largeur de dimension finie (Figure II.1C). Dans cette configuration, le champ électromagnétique est toujours confiné dans l'épaisseur mais également dans la largeur (suivant l'axe Oy) du cœur du guide.

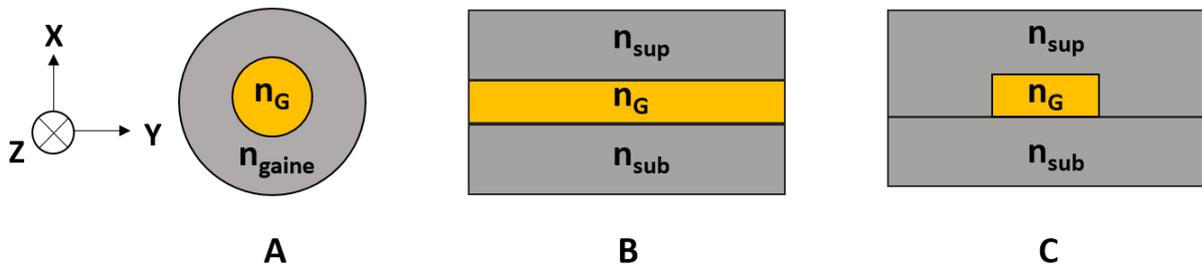


FIGURE II.1 – Exemple d'une fibre optique (A), d'un guide plan (B) et d'un guide canal (C); n_{sup} , n_G et n_{sub} , respectivement les indices de réfraction du superstrat, du guide et du substrat.

Dans ce qui suit, le principe de propagation de la lumière dans un guide d'onde plan sera traité dans la première partie de ce chapitre, puis le cas plus complexe d'un guide canal (structure choisie pour cette étude) fera l'objet d'une autre partie. Un problème important dans l'exploitation de capteurs optiques intégrés basés sur un guide d'onde consiste en la difficulté d'obtenir un couplage efficace de la lumière à l'intérieur du guide. Ainsi, la notion de couplage sera abordée dans une troisième partie et permettra dans un premier temps de faire une rétrospective des différentes techniques de couplage possibles puis d'expliquer en détail la théorie du couplage *via*

un réseau de diffraction. Une quatrième partie sera consacrée aux causes possibles des pertes optiques. Puis, les différentes techniques de caractérisation d'un guide d'onde utilisées dans cette étude seront finalement présentées.

II.1 Propagation de la lumière dans un guide d'onde plan

Pour faciliter la compréhension de l'optique guidée, l'approche la plus simple pour décrire les phénomènes optiques est de prendre, dans un premier temps, le cas d'un guide plan et de décrire la propagation de la lumière par la théorie des rayons, issue de l'optique géométrique. Mais cette approche est une simplification de l'optique ondulatoire, qui sera ainsi abordée et qui est elle-même une simplification d'une autre technique qui consiste à utiliser les équations de Maxwell à la base de l'électromagnétisme, ceci en prenant en compte le confinement vertical et horizontal dans un guide plus complexe comme un guide canal. L'optique géométrique et ondulatoire suffisent néanmoins pour montrer que, sous certaines conditions, on peut exploiter la réflexion interne totale aux interfaces air-couche et couche-substrat pour contrôler et confiner la lumière. On peut décrire les conditions de propagation sous la forme d'une équation dite de dispersion et les solutions de cette équation sont appelées les modes guidés. Ceci fera l'objet du prochain paragraphe. Les descriptions théoriques de cette partie sont issues de deux ouvrages classiques en optique intégrée [9, 10].

II.1.1 Description de la propagation par l'optique géométrique et ondulatoire

Dans ce qui suit, nous nous focalisons sur une configuration en guide plan. Le principe de la propagation lumineuse dans un tel guide est schématisé dans la Figure II.2 qui représente une vue en coupe du guide. Dans notre étude, le guide d'onde sera considéré comme asymétrique puisque n_{sup} est différent de n_{sub} .

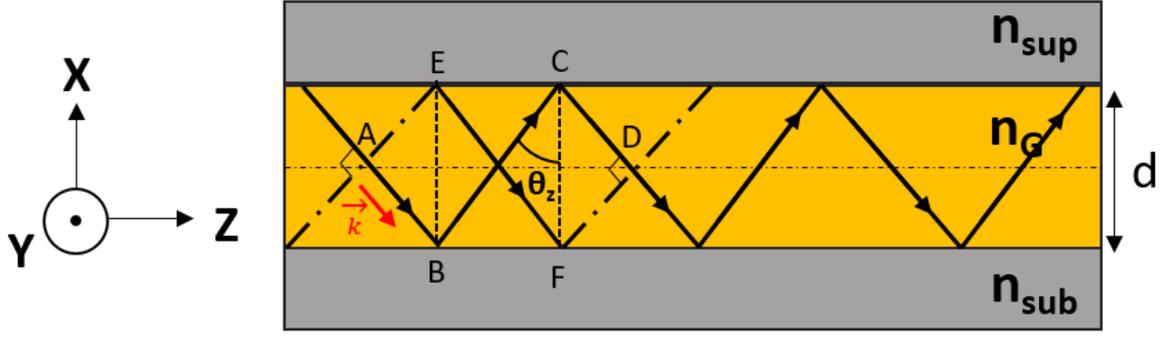


FIGURE II.2 – Représentation schématique de la propagation d'un mode guidé suivant l'axe Oz dans un guide plan. Les traits hachurés (_ . _ . _) correspondent aux plans d'onde.

La propagation de la lumière se fait suivant l'axe Oz par réflexion totale interne aux deux interfaces superstrat-couche et couche-substrat en respectant les conditions suivantes :

- a) L'angle de propagation de l'onde doit-être supérieur aux angles limites de réflexion θ_{rsup} et θ_{rsub} définis par :

$$\begin{aligned}\theta_{rsup} &= \arcsin\left(\frac{n_{sup}}{n_G}\right) \\ \theta_{rsub} &= \arcsin\left(\frac{n_{sub}}{n_G}\right)\end{aligned}\quad (\text{II.1})$$

Avec θ_{rsup} : Angle limite de réflexion totale à l'interface superstrat-couche

θ_{rsub} : Angle limite de réflexion totale à l'interface couche-substrat

- b) L'indice de réfraction n_G de la couche guidante doit-être supérieur à ceux des milieux qui l'entourent ($n_G > n_{sup}$ et n_{sub}).

Ces conditions impliquent qu'il existe un intervalle angulaire de guidage qui limite les rayons permettant la propagation. D'après l'équation II.1, on peut définir un intervalle d'indice effectif tel que :

$$n_{sup}, n_{sub} < n_{eff} < n_G \quad (\text{II.2})$$

Avec l'indice effectif qui peut être défini par l'expression suivante :

$$n_{eff} = n_G \cdot \sin \theta_z \quad (\text{II.3})$$

Le concept d'optique ondulatoire permet de prendre en compte les déphasages ayant lieu lors de la réflexion aux interfaces du guide. Dans ce cas, le rayon lumineux est assimilé à une onde plane qui à la réflexion totale va subir un déphasage aux deux interfaces et s'exprime par

les relations de Fresnel suivantes :

$$\varphi_{rsup} = -2 \arctan \left(g \cdot \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_G^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (\text{II.4})$$

$$\varphi_{rsub} = -2 \arctan \left(g' \cdot \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}{n_G^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (\text{II.5})$$

Le facteur g dépend de la polarisation de l'onde incidente, i.e. de la composante du champ électromagnétique qui lui est associée ($g = g' = 1$ pour un champ électrique parallèle au plan d'incidence qu'on appellera polarisation TE et $g = \frac{n_G^2}{n_{sup}^2}$ et $g' = \frac{n_G^2}{n_{sub}^2}$ pour un champ électrique perpendiculaire, qu'on appellera polarisation TM).

La propagation de l'onde plane suivant l'axe Oz peut se faire uniquement s'il existe des interférences constructives entre les différents chemins suivi par l'onde, i.e. la différence de phase entre les plans doit être définie à 2π près. D'après la Figure II.2, on peut alors écrire :

$$\Delta\varphi = \varphi_{ABCD} - \varphi_{EF} = 2\pi m \quad (\text{II.6})$$

Et l'équation de dispersion peut s'écrire :

$$\varphi_{ABCD} - \varphi_{EF} = \varphi_{AB} + \varphi_{rsup} + \varphi_{BC} + \varphi_{rsub} + \varphi_{CD} - \varphi_{EF} \quad (\text{II.7})$$

En sachant que :

$$\varphi_{AB} = \varphi_{CD} = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_G \right) \cdot d \cdot \cos \theta_z \quad (\text{II.8})$$

$$\varphi_{EF} = \varphi_{BC} = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_G \right) \cdot \frac{1}{\cos \theta_z} \quad (\text{II.9})$$

Avec λ_0 : Longueur d'onde dans le vide

L'équation II.7 devient:

$$\varphi_{ABCD} - \varphi_{EF} = 2\varphi_{AB} + \varphi_{rsup} + \varphi_{rsub} \quad (\text{II.10})$$

Ainsi, d'après les équations II.6 et II.10 et après simplification, l'équation de dispersion peut s'écrire:

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot d \cdot \sqrt{n_G^2 - n_{eff}^2} - \arctan \left(g \cdot \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_G^2 - n_{eff}^2}} \right) - \arctan \left(g' \cdot \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}{n_G^2 - n_{eff}^2}} \right) = m\pi \quad (\text{II.11})$$

Avec d : Épaisseur de la couche guidante

m : Entier naturel définissant l'ordre du mode guidé.

D'un point de vue ondulatoire, le confinement de la lumière dans le cœur du guide est possible uniquement pour certaines configurations de propagation appelées modes guidés. On associe alors à chaque mode une constante de propagation notée β_m ainsi qu'un indice effectif (n_{eff}), qui peut être assimilé à l'indice "vu" par la lumière se propageant selon ce mode m et qui varie entre l'indice de réfraction du guide et ceux des milieux qui l'entourent (Eq II.2). Seuls les modes d'indice effectif compris entre ces valeurs peuvent être confinés dans le guide. La constante de propagation est reliée à l'indice effectif par la relation suivante :

$$\beta_m = k_0 \cdot n_{eff} \quad (\text{II.12})$$

Avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$: Vecteur d'onde dans le vide.

En résumé, l'optique ondulatoire nous a permis de démontrer qu'il existait des valeurs discrètes de θ_z que l'on note θ_m représentant les angles de propagation pour lesquels il y a un guidage de la lumière pour chaque valeur de l'ordre du mode guidé m . Le nombre de modes sera d'autant plus important que la différence d'indice de réfraction entre le guide et le substrat ainsi que l'épaisseur du guide sont grandes. Si la structure est asymétrique, il existe une situation limite où l'indice effectif du mode est égal à l'indice de réfraction du substrat. En remplaçant n_{eff} par n_{sub} dans l'équation de dispersion II.11, on en déduit une valeur limite d'épaisseur appelée épaisseur de coupure et notée d_m , en dessous de laquelle le mode cesse d'être guidé (coupure du mode), et qui s'exprime en polarisation TE par :

$$d_m = \frac{m\pi + \arctan \left(\sqrt{\frac{n_{sub}^2 - n_{sup}^2}{n_G^2 - n_{sub}^2}} \right)}{\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{n_G^2 - n_{sub}^2}} \quad (\text{II.13})$$

La détermination de cette épaisseur de coupure nous permettra de connaître l'intervalle

d'épaisseur que doit avoir la couche guidante pour garantir un mode guidé confiné par cette couche. Toutefois, l'approche géométrique et ondulatoire permettent d'obtenir l'indice effectif de la couche guidante mais ne donne pas d'information sur la forme des modes. Cette notion fait appel à une approche électromagnétique présentée dans ce qui suit.

II.1.2 Description de la propagation par une approche électromagnétique

Dans un contexte électromagnétique, un "rayon" est assimilé à une onde plane qui est elle-même considérée comme une onde électromagnétique (EM), c'est-à-dire une solution des équations de Maxwell dans un matériau homogène transparent et non magnétique dont un exemple est illustrée par la Figure II.3. Cette onde EM est composée d'un vecteur champ électrique \vec{E} et d'un vecteur champ magnétique \vec{H} . Ces deux vecteurs sont perpendiculaires entre eux et à la direction de propagation \vec{r} .

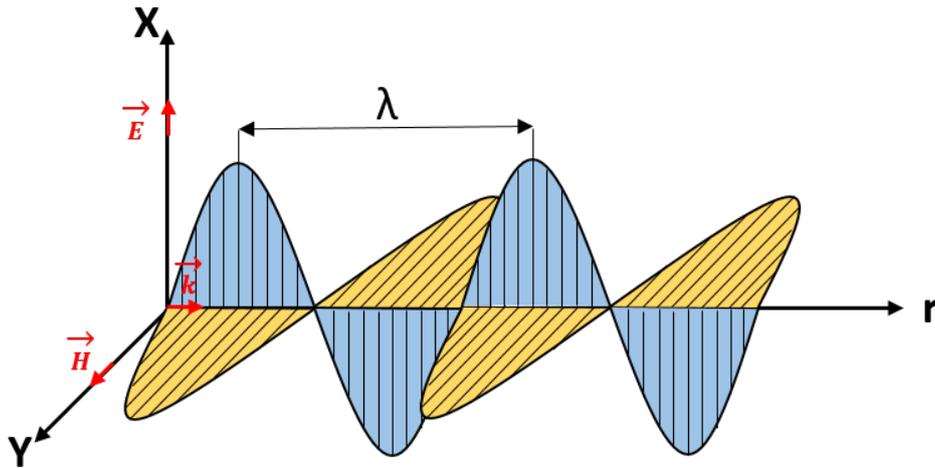


FIGURE II.3 – Représentation schématique d'une onde électromagnétique plane. Avec λ la longueur d'onde de travail, \vec{E} le vecteur champ électrique et \vec{H} le vecteur champ magnétique.

En général, les équations de Maxwell dans un milieu diélectrique isotrope, non magnétique et non chargé s'expriment par :

$$\text{rot} \vec{E} = -\mu_0 \cdot \frac{\delta \vec{H}}{\delta t} \quad \text{et} \quad \text{div} \vec{E} = 0 \quad (\text{II.14})$$

$$\text{rot} \vec{H} = \epsilon \cdot \frac{\delta \vec{E}}{\delta t} \quad \text{et} \quad \text{div} \vec{H} = 0 \quad (\text{II.15})$$

Avec μ_0 : Perméabilité magnétique du vide

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 : \text{avec } \varepsilon_r \text{ Permittivité relative du milieu et } \varepsilon_0 \text{ permittivité du vide} \\ \text{et } \vec{k} &= \vec{E} \wedge \vec{H} \end{aligned}$$

Dans un guide plan (invariant suivant y), les solutions de ces équations sont de types transverses électriques TE (E_y , H_x et H_z différents de 0) ou transverses magnétique TM (H_y , E_x et E_z différents de 0). La forme de l'onde EM créée par le champ est dite évanescence et elle va décroître de manière exponentielle aux interfaces superstrat-couche et couche-substrat.

Comme précédemment, la propagation dans le guide plan, en polarisation TE et TM, ne peut se faire que pour des valeurs discrètes de la constante de propagation définie par l'équation II.12. On cherche à déterminer les solutions guidées dans le guide plan en résolvant les équations de Maxwell séparément dans le superstrat, le substrat et le cœur du guide et en imposant les conditions de continuité des champs aux interfaces. Les solutions guidées sont celles qui vont confiner le champ EM à l'intérieur et en proximité du cœur du guide, ce qui est traduit par l'équation II.16. En mode TE, on démontre alors que l'amplitude de champ E_y s'écrit :

$$E_y(x, z) = E_0 e^{-j\beta_m \cdot x} \begin{cases} \cos\left(k_G \cdot \frac{d}{2} + \varphi\right) \cdot e^{-\alpha_{sup}(x - \frac{d}{2})} & \text{pour } x > \frac{d}{2} \\ \cos\left(k_G \cdot \frac{d}{2} + \varphi\right) & \text{pour } -\frac{d}{2} < x < \frac{d}{2} \\ \cos\left(k_G \cdot \frac{d}{2} - \varphi\right) \cdot e^{\alpha_{sub}(x + \frac{d}{2})} & \text{pour } x < -\frac{d}{2} \end{cases} \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Et } \begin{cases} \varphi = \frac{1}{2} \left[\arctan\left(\frac{\alpha_{sup}}{k_G}\right) - \arctan\left(\frac{\alpha_{sub}}{k_G}\right) \right] \\ \alpha_{sup} = \sqrt{\beta_m^2 - k_0^2 \cdot n_{sup}^2} \\ \alpha_{sub} = \sqrt{\beta_m^2 - k_0^2 \cdot n_{sub}^2} \\ k_G = \sqrt{k_0^2 \cdot n_G^2 - \beta_m^2} \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

Avec α_{sup} et α_{sub} : Coefficient d'extinction respectivement du superstrat et du substrat.

Toujours en utilisant les conditions de continuité, on peut remonter à l'équation de dispersion déjà définie précédemment (Eq II.11).

Pour un guide donné, défini par les paramètres n_{sup} , n_G , n_{sub} , λ_0 et d et dans lequel on veut propager un signal lumineux de longueur d'onde λ_0 dans une polarisation donnée, on peut

distinguer trois cas :

- Le guide est monomode, c'est-à-dire que l'équation de dispersion n'admet qu'une seule solution pour $m = 0$, soit un seul mode guidé appelé mode fondamental (TE_0 et/ou TM_0);
- Le guide est multimode, c'est-à-dire que plusieurs solutions de l'équation de dispersion existent pour plusieurs valeurs de m ;
- L'équation de dispersion n'admet aucune solution.

La répartition typique du champ électrique associée aux quatre premiers modes TE d'un guide d'onde plan symétrique est schématisée sur la Figure II.4. On remarque que l'amplitude du champ électrique se répartit différemment dans la couche guidante suivant l'ordre du mode guidé, qui est lui-même directement lié à l'angle θ_m caractéristique du mode guidé.

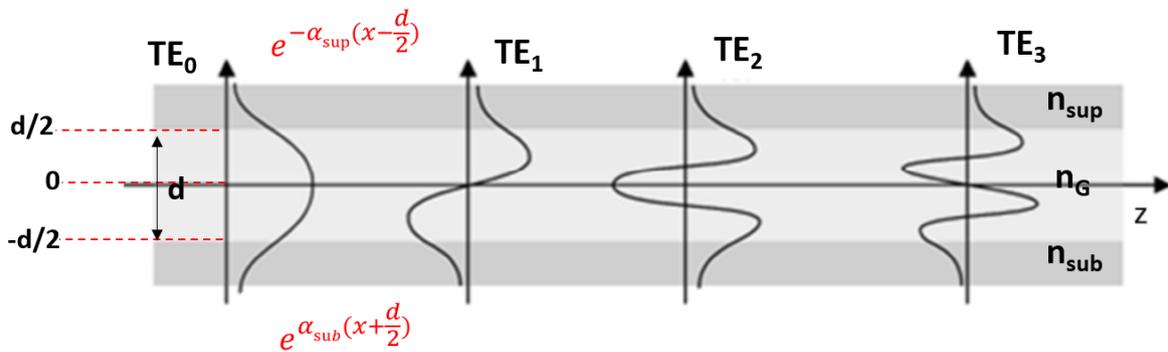


FIGURE II.4 – Distribution du champ électrique des modes TE_0 , TE_1 , TE_2 et TE_3 dans un guide plan.

Comme le montre également la Figure II.4, le champ électrique du mode n'est pas totalement confiné dans le cœur du guide. Une partie du champ électrique est répartie également dans les couches du substrat et du superstrat. Elle se traduit mathématiquement par un exponentiel décroissant (Equation II.16) qu'on appelle champ évanescent. Cela peut engendrer des pertes si ce dernier rentre en contact avec des sources potentielles de diffraction (saletés, poussière, etc).

Ces ondes évanescentes sont en particulier à prendre en compte lorsque une zone à haut indice de réfraction (ou avec une forte absorption optique) se trouve à proximité de la structure guidante. Dans ce cas, il faut s'assurer que le cœur du guide soit suffisamment éloigné de cette zone pour que l'interaction soit négligeable. Afin d'éviter cette interaction, on peut envisager de déposer la couche guidante sur une sous-couche de gaine d'indice de réfraction suffisamment faible par rapport à celui du guide plan et dont l'épaisseur doit-être suffisamment élevée pour isoler optiquement le guide du substrat. Cette isolation optique est par exemple imposée lorsqu'on utilise un substrat de silicium dont le grand indice de réfraction et le fort pouvoir d'absorption

et de réflexion dans le visible peuvent fortement altérer le guidage optique. Dans ce cas, c'est dorénavant la sous-couche de gaine qui est à considérer comme substrat d'indice de réfraction n_{sub} et d'épaisseur d_{sub} . Le couplage de la lumière avec le silicium par l'onde évanescente peut-être négligé si l'amplitude du champ E_y à l'interface sous-couche/silicium est très faible. L'inverse du coefficient d'extinction α_{sub} (équation II.17) donne la profondeur de pénétration dans la sous-couche de gaine. Et de manière empirique, si l'épaisseur de cette dernière est supérieure ou égale à 15 fois la profondeur de pénétration, l'interaction entre le mode guidé et le silicium devient négligeable. Soit :

$$d_{sub} \geq \frac{15}{\alpha_{sub}} \quad (\text{II.18})$$

La connaissance de cette profondeur de pénétration permet ainsi de définir l'épaisseur minimale que doit avoir la sous-couche de gaine pour éviter l'interaction de l'onde évanescente avec le silicium.

II.2 Confinement dans une structure guide canal

Nous avons vu précédemment que, dans le cas d'un guide plan, la lumière se propage suivant l'axe Oz et le confinement se fait dans une seule direction de l'espace, c'est-à-dire verticalement suivant l'axe Ox. Le confinement de la lumière en deux dimensions peut être réalisé avec un guide d'onde canal ayant une largeur de dimension finie. Celui-ci peut par exemple être obtenu en gravant sélectivement un guide d'onde plan (voir Figure II.5). Dans cette configuration, le champ électromagnétique est confiné dans l'épaisseur (verticalement, Ox) et dans la largeur (horizontalement, Oy) du cœur du guide.

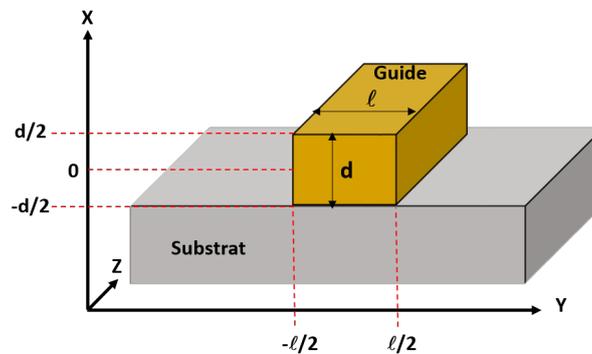


FIGURE II.5 – Schéma d'un guide canal gravé sélectivement.

Pour ce genre de structure, la résolution des équations de Maxwell est plus complexe et dans ce cas on peut procéder de façon numérique en utilisant une méthode approchée telle que “ l'approximation de guidage faible ”. On parle alors de polarisations quasi-TE et quasi-TM. Dans notre étude, deux techniques de calcul que nous allons décrire dans la suite ont été utilisées pour déterminer les indices effectifs des guides d'ondes canaux. La première méthode est celle de l'indice effectif (MIE) qui permettra d'obtenir une première estimation approchée et semi-analytique des résultats. Ceux-ci pourront ensuite être comparés avec des simulations informatiques plus précises issues de la deuxième méthode qui exploite le logiciel Optiwave – solveur de mode 3D. Ce dernier effectue une résolution numérique des équations de Maxwell par différences finies afin de calculer les modes supportés par la structure.

II.2.1 Méthode de l'indice effectif

Les calculs basés sur la méthode MIE peuvent être effectués de manière semi-analytique grâce à la simplification du problème de confinement 2D initial. En effet, un problème de confinement complexe tel que le calcul des modes guidés dans la structure montrée dans la Figure II.5 est converti en deux problèmes de confinement 1D, comme représentés sur la Figure II.6. Pour cela, plusieurs approximations sont faites.

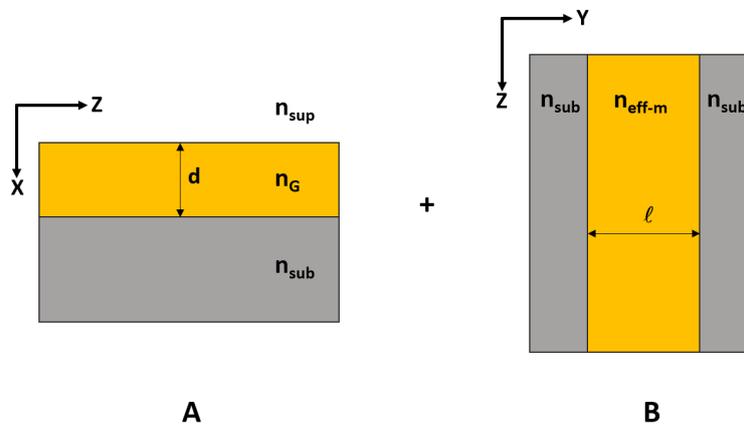


FIGURE II.6 – Représentation schématique du confinement vertical (A) et horizontal (B) dans un guide d'onde canal.

Premièrement, la variation d'indice de réfraction à travers la section du guide d'onde est considérée comme petite. Cela permet de négliger la dérivée de l'indice de réfraction dans les équations d'onde de Maxwell et d'éviter le couplage entre les composantes transversales du champ (E ou H).

Deuxièmement, les deux confinements verticaux et horizontaux sont considérés indépendants et peuvent être résolus séparément en utilisant l'équation suivante :

$$\Psi(x, y) = \Phi(x) \cdot \chi(y) \quad (\text{II.19})$$

Avec $\Psi(\Psi : Ex, Ey)$: Composante scalaire du champ qui nous intéresse, selon la polarisation quasi-TE et quasi-TM

Le confinement vertical est considéré en premier et dans ce cas la polarisation est en mode TE. Comme le montre la Figure II.6A, la structure est assimilée à un guide d'onde plan. D'après la relation de dispersion définie précédemment par l'équation II.11, et en connaissant l'épaisseur d , on peut calculer les indices effectifs pour chaque mode m à une longueur d'onde donnée. On obtient ainsi un nombre m de couples (m, n_{eff}) , notés n_{eff-m} . Toute l'information sur le confinement vertical est contenue dans la valeur de n_{eff-m} .

Si l'on considère à présent la structure horizontalement, comme le montre la Figure II.6B, le cœur du guide plan horizontal peut être remplacé par un matériau équivalent d'indice de réfraction n_{eff-m} . En partant de cette supposition, le confinement horizontal peut être résolu, mais cette fois la polarisation est en mode TM. Le guide d'onde est encore une fois assimilé à un guide plan, avec n_{sup} égal à n_{sub} et l'épaisseur du guide devient sa largeur l . Les indices effectifs $n_{eff-m'}$ peuvent être ainsi calculés à partir de chaque mode m' pour chaque valeur estimées de n_{eff-m} . On pourra alors obtenir un ensemble de couples d'indice notés $n_{eff-mm'}$ qui sont une approximation des indices effectifs des modes guidés supportés par la structure. Pour plus de précision sur cette méthode de calcul, le lecteur est invité à se reporter à la référence [9].

II.2.2 Logiciel Optiwave - solveur de mode 3D

Parmi les outils proposés par le logiciel commercial Optiwave OptiBPM, l'un d'eux est le solveur de mode 3D. Il permet de calculer l'indice effectif des modes se propageant dans un guide d'onde avec un confinement vertical et horizontal. Ce logiciel utilise la méthode ADI (de l'anglais "Alternative Direction Implicit") pour résoudre les équations vectorielles complètes permettant de calculer les indices effectifs [11].

Le calcul est basé sur une approximation d'enveloppe à variation lente (de l'anglais Slowly Varying Envelope Approximation). Ceci permet de diviser le système d'équations en deux parties, l'une qui implique des dérivées uniquement dans la direction x et l'autre seulement dans

la direction y . La résolution du système est simplifiée en deux parties et prend donc moins de temps.

Pour cette résolution, le logiciel doit simuler l'injection de la lumière dans le guide d'onde et calculer le profil du champ après propagation. Le profil de la lumière d'excitation considéré au début de la procédure a une incidence sur la validité et la précision des résultats et doit être défini avec soin. Ce profil est une gaussienne définie automatiquement par le logiciel en fonction de la forme du guide d'onde, mais l'utilisateur peut régler ses paramètres tels que le centre de la gaussienne et sa Largeur Maximale à Mi-Hauteur (LMMH) pour les directions x et y . La LMMH pour ces deux directions est automatiquement réglée respectivement sur l'épaisseur et la largeur du cœur du guide. Pour plus de précision sur cette méthode de calcul, le lecteur est invité à se reporter aux références [11, 12].

II.3 Couplage de la lumière dans le guide

II.3.1 Principaux coupleurs

Le couplage de la lumière dans un guide plan ou canal peut s'effectuer de différentes façons. Les trois méthodes principalement utilisées sont représentées sur la Figure II.7.

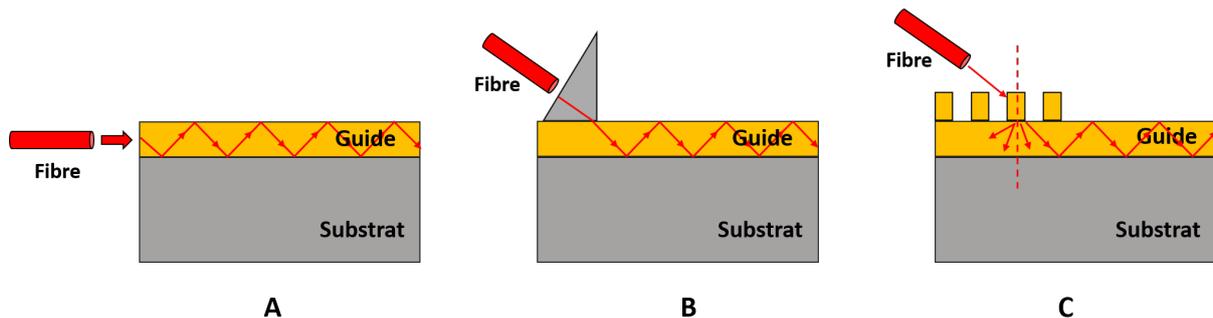


FIGURE II.7 – Schémas de différentes méthodes de couplage dans un guide plan ou canal : par la tranche (A), par un prisme (B) et par un réseau de diffraction (C).

Le couplage par la tranche (« butt-coupling » en anglais) à l'aide d'une fibre optique (Figure II.7A) est une méthode classique qui consiste à aligner la sortie d'une fibre optique sur la face d'entrée du guide avec un angle incident adéquat permettant d'obtenir le couplage. Cette

méthode est exigeante, car elle nécessite un polissage rigoureux des facettes d'entrée et de sortie et elle requiert une tolérance critique d'alignement entre la fibre et le guide dans le cas de guides de faible épaisseur (de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$). Plusieurs approches ont été envisagées pour assouplir les tolérances de positionnement des fibres et promouvoir un couplage efficace dans des dispositifs photoniques intégrés, tels que l'utilisation de fibres à microlentilles [13] ou différentes variantes de coupleurs coniques [14–16].

Le couplage de la lumière à l'aide d'un prisme (Figure II.7B) est une alternative très efficace qui ne nécessite ni polissage ni alignement critiques, mais qui peut difficilement être intégrée dans un dispositif miniaturisé.

Une autre alternative repose sur le couplage de la lumière à l'aide d'un réseau de diffraction (Figure II.7C) [17]. Un tel coupleur diffractant présente des tolérances de positionnement plus souples par rapport au couplage par la tranche, ne nécessite pas de polissage des facettes et est totalement compatible avec une intégration dans des dispositifs miniaturisés. L'utilisation d'un coupleur diffractant requiert une structure périodique composée de motifs fins dont la période doit être idéalement de l'ordre de la longueur d'onde considérée. Dans ce travail, c'est ce type de couplage qui a été adopté et une description théorique en est détaillée dans le paragraphe suivant.

II.3.2 Théorie du couplage *via* un réseau de diffraction

Un réseau de diffraction permet de diffracter ou réfléchir une onde plane à des angles discrets caractérisés par les ordres diffractés (transmis ou réfléchis) [18, 19]. Les réseaux sont principalement décrits par leur période Λ (ou pas du réseau) et leur profondeur de gravure h . Il existe différentes formes de réseau, telle que sinusoïdale, triangulaire ou encore carrée (Figure II.8).

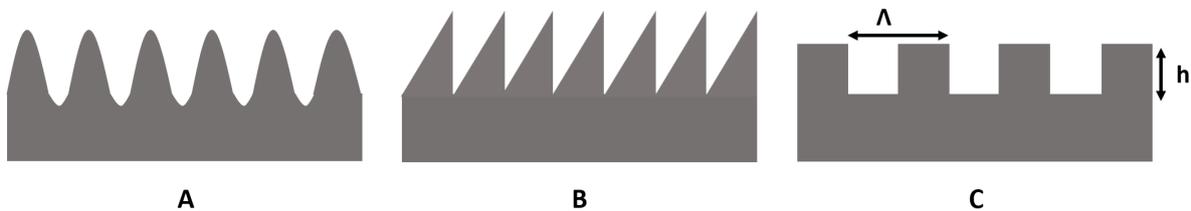


FIGURE II.8 – Exemples de formes de réseau de diffraction : sinusoïdale (A), triangulaire (B) et carrée (C). Avec Λ la période du réseau et h la profondeur de gravure.

Généralement un réseau excité par une onde plane incidente, avec un angle donné par rapport à la normale, donne lieu à un ensemble d'ondes diffractées. A chaque ordre diffracté correspond un angle de diffraction qui, pour une longueur d'onde et un angle incident donnés, va dépendre fortement du matériau constituant le réseau, des indices de réfraction du superstrat et du substrat, et de la période Λ . La forme du réseau peut aussi avoir un impact sur son efficacité, c'est-à-dire le pourcentage de puissance de la lumière incidente couplée sur chaque angle de diffraction.

Dans un premier temps on considère le cas le plus simple, c'est-à-dire celui d'un réseau de forme carrée sans guide comme illustré sur la Figure II.9.

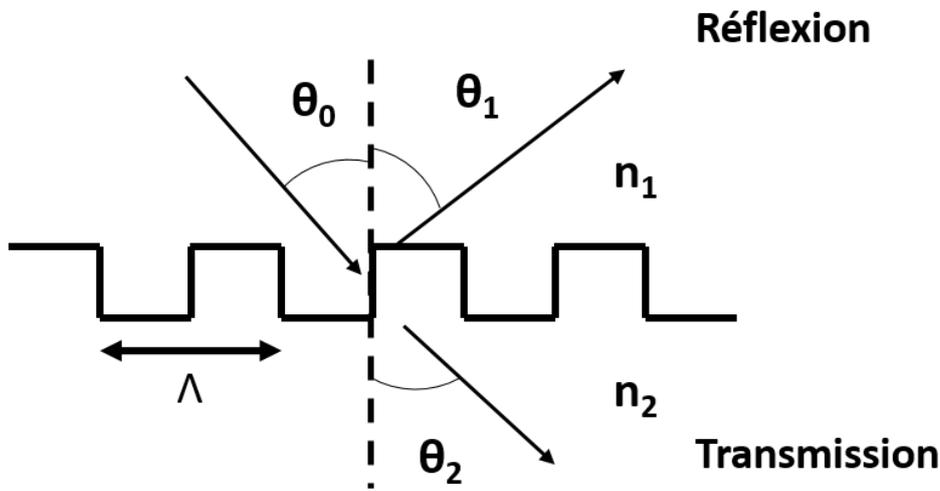


FIGURE II.9 – Réseau de diffraction de forme carrée sans guide d'onde.

Pour une onde diffractée en transmission, la loi des réseaux s'écrit [20] :

$$k_0 \cdot n_1 \cdot \sin \theta_0 = k_0 \cdot n_2 \cdot \sin \theta_2 - q \cdot \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (\text{II.20})$$

Avec $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{k}{n_2}$

n_1 et n_2 : Indices de réfraction du superstrat et du substrat

θ_0 et θ_2 : Respectivement angle de l'onde plane incidente et diffractée en transmission

q : Entier relatif décrivant l'ordre du réseau

et Λ : Période du réseau

Pour qu'une onde plane soit diffractée et rayonnée, l'angle θ_2 doit être compris entre -90°

et $+90^\circ$ par rapport à la normale. Il faut donc vérifier la loi suivante :

$$|\sin \theta_2| \leq 1 \Leftrightarrow \left| q \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} + \left(\frac{n_1}{n_2} \right) \cdot \sin \theta_0 \right| \leq 1 \quad (\text{II.21})$$

Pour l'onde diffractée en réflexion, si on applique la même règle, la loi des réseaux et la condition pour avoir le rayonnement d'un ordre diffracté deviennent :

$$k_0 \cdot n_1 \cdot \sin \theta_0 = k_0 \cdot n_1 \cdot \sin \theta_1 - q \cdot \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (\text{II.22})$$

$$|\sin \theta_1| \leq 1 \Leftrightarrow \left| q \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} + \sin \theta_0 \right| \leq 1 \quad (\text{II.23})$$

Avec cette fois-ci θ_1 l'angle de l'onde plane diffractée en réflexion.

Si maintenant on extrapole ce qui précède à un réseau fabriqué sur un guide d'onde afin de favoriser le couplage de l'onde plane incidente dans le guide en excitant un mode guidé (Figure II.10), ce couplage pourra se faire de manière privilégiée avec un certain nombre de modes guidés correspondant chacun à un angle d'incidence donné.

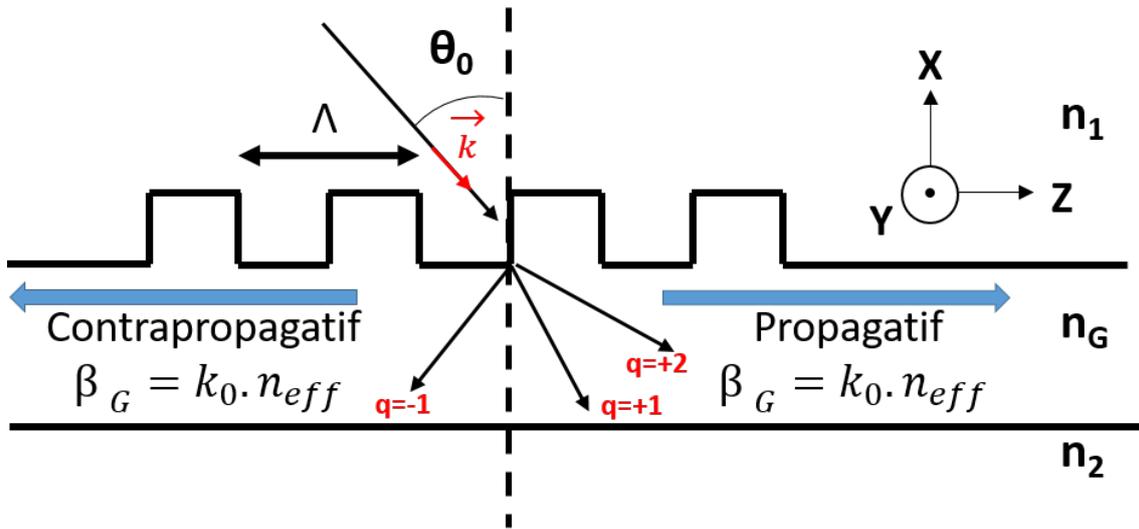


FIGURE II.10 – Couplage d'un réseau de diffraction avec un guide d'onde.

La Figure II.10 montre que l'onde couplée dans le guide peut prendre plusieurs directions. Pour une faible profondeur de gravure des réseaux par rapport à l'épaisseur du guide, on suppose que l'on a une faible perturbation due aux réseaux. On peut alors considérer que l'indice effectif du mode avec réseau ou sans réseau est identique (le mode guidé est alors associé à sa constante de propagation $\beta_G = k_0 \cdot n_{eff}$). Pour que l'onde incidente puisse se coupler avec un mode du guide

suivant l'axe Oz, il faut vérifier que la constante de propagation est égale au vecteur d'onde, soit :

$$\beta_G = k_z \quad (\text{II.24})$$

Avec k_z la projection du vecteur \vec{k} suivant l'axe Oz.

La phase du vecteur d'onde est modulée par la période Λ du réseau et, d'après l'équation II.20, on peut écrire :

$$k_z = k_0 \cdot n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (\text{II.25})$$

Avec n_2 l'indice de réfraction du guide donc $n_2 = n_G$ et $n_{eff} = n_G \cdot \sin \theta_2$

Si $k_z > 0$, l'onde plane diffractée et le mode guidé vont dans le même sens avec $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$ (on parle de sens propagatif $k_z = \beta_G$) et inversement, si $k_z < 0$, l'onde diffractée et le mode guidé ont un sens opposé avec $0^\circ < \theta_0 < 90^\circ$ (on parle de sens contrapropagatif $k_z = -\beta_G$). D'après ces relations, la loi des réseaux devient :

$$n_1 \sin \theta_0 = n_{eff} - q \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (\text{II.26})$$

Cette équation détermine ainsi les angles d'incidence permettant l'injection de la lumière dans l'axe du guide. Elle peut également être utilisée dans une configuration inverse pour déterminer les angles d'extraction vers l'espace extérieur depuis un signal lumineux se propageant sur un mode guidé, ceci en appliquant le principe du retour inverse de la lumière.

Dans ce travail, comme nous le verrons dans les chapitres VI et VII, des simulations ont été réalisées en utilisant une configuration inverse (extraction de la lumière par les réseaux) afin d'évaluer l'efficacité de la puissance lumineuse émise vers le milieu externe pour chaque ordre diffracté, ceci en utilisant la méthode AFMM (de l'anglais "Aperiodic Fourier Modal Method"), également appelée RCWA (de l'anglais "Rigorous Coupled Wave Analysis") modifiée avec des PML (de l'anglais "Perfect Matching Layers"). Pour plus de précision sur cette méthode, le lecteur est invité à se référer aux articles [21, 22]. La méthode peut être appliquée directement à des réseaux idéaux de profil carré. Nous verrons par la suite que dans la pratique le profil des réseaux est trapézoïdal et que leur profondeur de gravure est importante (Figure II.11). Pour traiter numériquement ce type de profil plus complexe, une discrétisation spatiale de la partie de la pente (fronts montant et descendant) est nécessaire. Cette partie a été définie par la cascade de dix couches, avec différentes largeurs et épaisseurs des motifs du réseau.

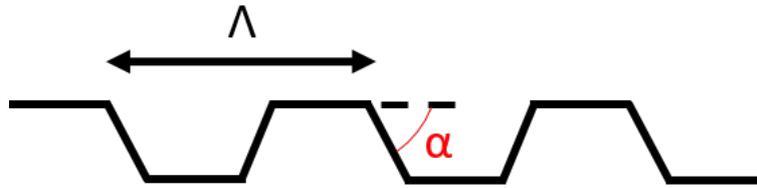


FIGURE II.11 – Illustration d'un réseau à profil trapézoïdal. Avec α , l'angle entre la pente du trapèze et le plan horizontal.

En pratique, un guide d'onde n'est pas parfait puisque des limitations dues au process de fabrication et/ou au mode de couplage peuvent entraîner des pertes optiques provenant de différentes sources. Une liste non exhaustive et l'évaluation de ces pertes sont présentées dans le paragraphe suivant.

II.4 Pertes en optique guidée

En optique guidée, les pertes sont essentiellement de deux natures, les pertes de couplage et de Fresnel et les pertes de propagation.

Les premières sont essentiellement dues à la manière de coupler la lumière dans le guide. Par exemple, lors du couplage par une fibre optique en entrée du guide, l'onde injectée va voir sa puissance répartie sur les différents modes guidés ou perdue en se rayonnant dans le substrat ou le superstrat. Même s'il est possible d'obtenir une estimation de ces pertes par couplage, cela ne prend pas en compte les éventuels problèmes d'alignement pouvant intervenir et les rugosités d'interfaces. Une partie de la lumière est aussi réfléchi à chaque discontinuité d'indice de réfraction (par exemple fibre/air et air/guide), ce qui induit des pertes dites de Fresnel.

Les pertes de propagation peuvent être intrinsèques aux matériaux utilisés. On trouve les pertes par diffusion Rayleigh principalement dues à l'interaction de la lumière avec le matériau. Cette diffusion peut être produite pas des micro-inhomogénéités locales d'indice de réfraction, des impuretés, des rugosités de surface ou encore des craquelures, et elle augmente très fortement avec la diminution de la longueur d'onde. Il peut également exister des pertes par absorption dues aux bandes d'absorption du matériau (électronique ou vibratoire). Ce dernier phénomène peut être facilement limité en utilisant un matériau transparent.

D'autres sources de pertes par propagation peuvent provenir de pertes radiatives dues à un transfert d'une partie de la puissance d'un mode guidé en dehors du guide, soit dans le substrat si l'épaisseur de la sous-couche de gaine est trop faible, soit dans le superstrat. Ce type de pertes peut être dû à des défauts de photolithographie, mais également à des courbures comme illustrées sur la Figure II.12. Dans ce type de structure, le rayon optique se propageant dans le guide va rencontrer une courbure à la frontière superstrat-guide ou guide-substrat à un angle différent de celui d'une section droite du guide. On a pu voir précédemment que le confinement diminue quand n_{eff} tend vers n_{sub} et que l'angle de propagation θ_m associé au mode guidé tend vers θ_r , l'angle limite de réflexion totale. Ainsi, quand n_{eff} tend vers n_{sub} , le mode guidé est à la limite de la réflexion totale et la moindre modification selon l'axe de propagation va se traduire par des fuites hors du guide. Ces fuites traduisent des pertes rayonnées dans l'air ou dans le substrat.

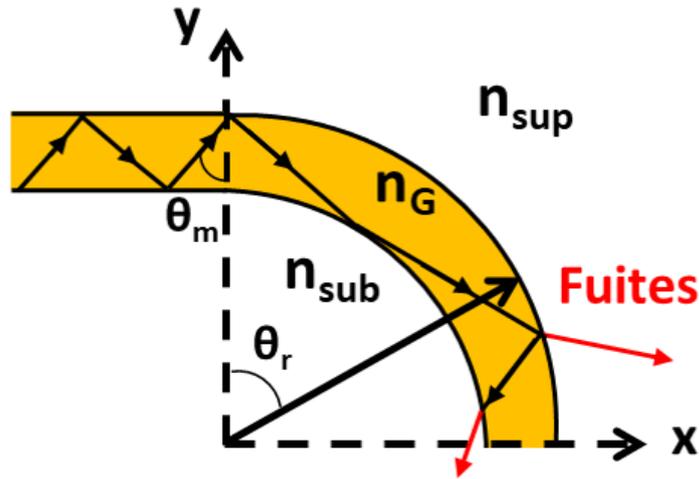


FIGURE II.12 – Représentation schématique des pertes par courbure.

Les pertes de propagation sont souvent exprimées en dB/unité de longueur et peuvent être déterminées en mesurant pour différentes longueurs de guide les pertes par insertion décrites par l'équation II.27. Ces pertes par insertion correspondent à la différence entre la puissance amenée avant le guide (P_0) et celle récupérée après le guide (P_1). Elles regroupent les pertes de couplage et de découplage (α_c), ainsi que les pertes par propagation (α_p) telles qu'illustrées dans l'équation suivante :

$$\text{Pertes par insertion} = 10 \log \frac{P_1}{P_0} = 2\alpha_c + \alpha_p \cdot L \quad (\text{II.27})$$

Avec P_1 et P_0 : Puissance respectivement en sortie et en entrée du guide

α_c : Pertes de couplage en dB

α_p : Pertes par propagation en dB/unité de longueur

L : Longueur du guide

Les mesures de pertes d'insertion peuvent être réalisées en utilisant le banc optique décrit dans ce qui suit (paragraphe II.5.2).

II.5 Caractérisation d'un guide d'onde

Lors du développement d'un procédé technologique visant à la fabrication d'un guide d'onde, il est important de déterminer les caractéristiques des différentes couches constituant le système en utilisant le cas le plus simple qui est celui d'un guide plan. En particulier, la spectrométrie des lignes noires va permettre dans un premier temps de déterminer les indices effectifs des modes guidés dans la structure à une longueur d'onde donnée. Puis le profil de ces modes guidés sera observé à l'aide d'un banc optique qui pourra être spécialement adapté suivant les mesures à réaliser dans cette étude.

II.5.1 Spectrométrie des lignes noires ou M-Lines

La lumière est couplée dans le guide d'onde à l'aide d'un prisme isocèle afin d'exciter les modes du guide à analyser [23]. Cette technique de couplage par prisme comme illustré précédemment par la Figure II.7B permet de déterminer les indices effectifs de chaque mode guidé et d'en déduire l'épaisseur d'un guide plan et l'indice de réfraction du cœur. Le prisme utilisé doit avoir un indice de réfraction n_p plus élevé que celui du cœur du guide ($n_p = 1,78$ à 633 nm dans cette étude). La Figure II.13 représente le principe de cette technique de caractérisation. Une pression est imposée sous l'échantillon pour minimiser la couche d'air afin d'obtenir un bon contact optique et ainsi assurer un couplage entre le champ évanescent créé à la réflexion totale interne de la lumière incidente et le mode guidé dans le guide d'onde. Un cône de lumière monochromatique (633 nm dans cette étude) couvrant donc un certain intervalle d'angles d'incidence est envoyé dans le prisme sur l'interface où il y a contact optique avec le guide. Un polariseur peut être utilisé pour contrôler la polarisation de la source lumineuse (TE ou TM) et le substrat doit être transparent à la longueur d'onde de travail afin d'éviter les pertes par absorption. Lorsque le couplage optique est possible (accord de phase $n_p \sin \theta_0 = n_{eff}$), la puissance du signal incident est transmise dans le guide. Ce transfert est possible seulement pour certaines valeurs discrètes d'angle (θ_m). La réflexion du faisceau incident à la base du prisme

n'est pas totale puisqu'il existe un couplage évanescent avec les modes guidés. Le signal guidé ne sera donc pas réfléchi et sera absent du faisceau de sortie. Ce phénomène est observé sur un écran situé à la face de sortie du prisme, où des raies noires apparaissent. Chacune de ces raies correspond à l'absence d'un rayon réfléchi donc à un transfert de puissance vers les modes guidés (le nom M-Lines signifie missing lines). Il existe ainsi autant de lignes noires que de modes guidés et la qualité du guide sera déterminée par la finesse de ces lignes. Une fois une ligne noire observée, l'angle de l'auto-collimation (correspondant à la normale par rapport à la face de sortie du prisme) est mesuré à l'aide d'un goniomètre. Ensuite, le goniomètre est décalé pour mesurer l'angle entre la normale et chaque ligne noire.

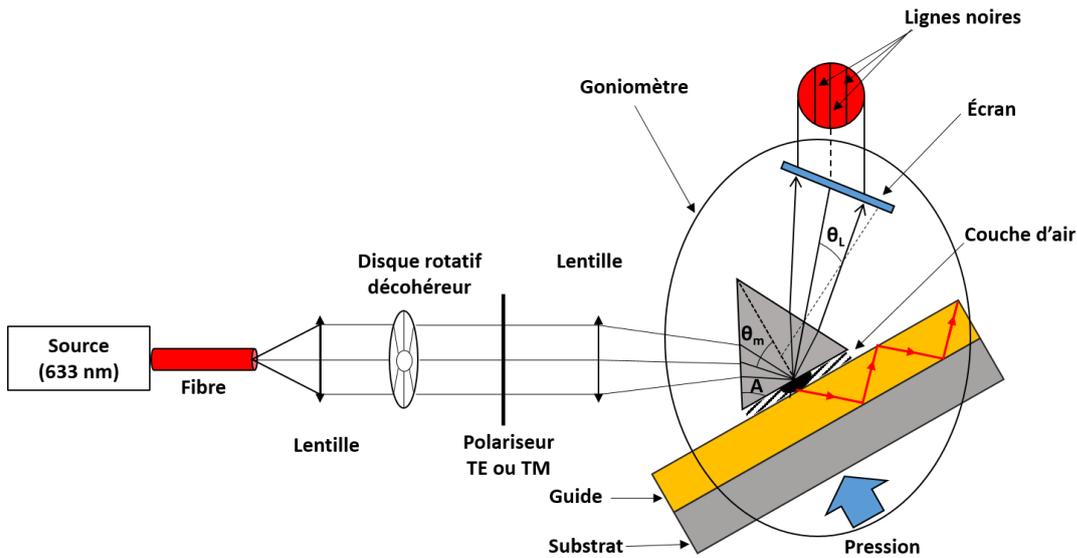


FIGURE II.13 – Représentation schématique d'un banc de mesure M-Lines.

On sait que chaque angle mesuré est associé à un mode d'ordre m et sa mesure permet de déterminer l'indice effectif n_{eff-m} de ce mode suivant la relation :

$$n_{eff-m} = n_p \cdot \sin \left(\arcsin \left(\frac{\sin \theta_L}{n_p} \right) + A \right) \quad (II.28)$$

Avec n_p : Indice de réfraction du prisme

A : Angle du prisme isocèle ($A=60^\circ$)

θ_L : Angle mesuré entre une ligne noire et la normale en sortie du prisme

Chaque indice effectif (n_{eff-m}) déterminé par cette formule permettra de déduire l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche à analyser à l'aide de l'équation de dispersion II.11. La résolution de cette équation est plutôt complexe puisqu'elle présente plusieurs inconnues. Elle

a donc été réalisée de manière numérique à l'aide d'un programme Matlab et en utilisant la méthode des moindres carrés afin de trouver les couples (n,d) correspondant aux indices effectifs des modes guidés mesurés.

Les mesures ont été réalisées pour les deux modes de polarisation TE et TM de la source lumineuse en modifiant plusieurs fois la position du prisme et du laser incident pour optimiser le contraste et la netteté des lignes. L'erreur de mesure à l'aide du goniomètre est estimée à $\pm 0,01^\circ$.

II.5.2 Banc de mesure optique

Le banc décrit dans ce qui suit a servi à différentes mesures. Tout d'abord, la mesure des profils des modes guidés fait appel au couplage de la lumière dans un guide et permet l'observation de l'intensité du champ électromagnétique en sortie. Comme représenté sur la Figure II.14A, la lumière est couplée dans le guide à l'aide d'une fibre monomode ($\lambda_0 = 633$ ou 450 nm dans notre étude). La qualité du couplage entre la fibre et l'entrée du guide est assurée par un micro-positionneur trois axes (trois directions de l'espace) et la répartition spatiale de l'intensité lumineuse en sortie de guide est focalisée à l'aide d'un objectif sur une caméra haute définition (Solinocam H2D2), puis transmise sur un ordinateur permettant le traitement informatique du signal. Cette technique de caractérisation permet de visualiser directement les profils d'intensité des modes guidés et de déterminer ainsi le caractère monomode ou multimode du guide.

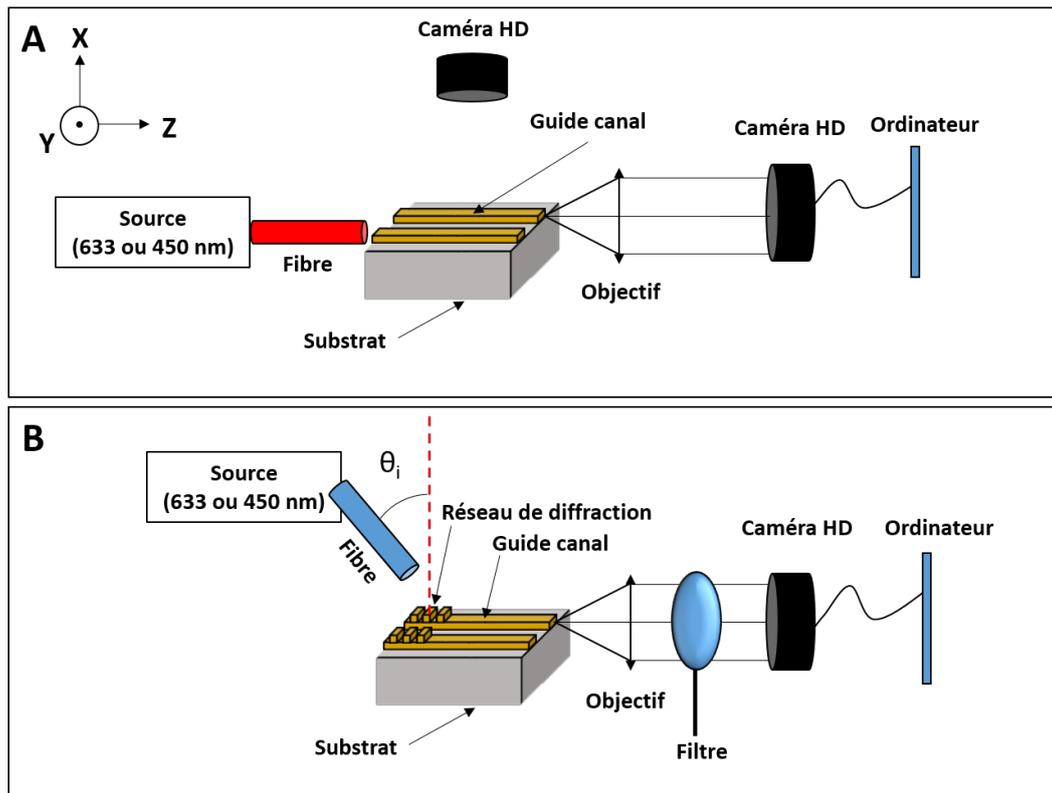


FIGURE II.14 – Représentation schématique d'une mesure optique en "champ proche" via un couplage par la tranche (A) et via un réseau de diffraction (B).

Ce banc optique peut également servir à mesurer les pertes par insertion et en déduire les pertes par propagation décrites dans le paragraphe II.4. Des mesures de pertes par propagation sur des guides canaux *via* un couplage par la tranche seront réalisées en plaçant la caméra au-dessus des guides, ce qui permettra d'évaluer indirectement l'intensité lumineuse le long du guide en exploitant la lumière diffusée par les défauts du guide. Par la suite, afin de coupler la lumière *via* un réseau de diffraction, le banc optique sera spécialement adapté à cette nouvelle configuration. Cela suppose en particulier le positionnement angulaire de la fibre d'injection (Figure II.14B). A défaut de disposer d'un dispositif spécifiquement dévolu à cet usage, ce positionnement sera contrôlé à l'aide d'un rapporteur orienté perpendiculairement à l'échantillon. L'utilisation du rapporteur permettrait une précision de lecture de l'ordre du degré, mais son intégration dans le banc optique nuit à une lecture précise et, par la suite, on estime que l'erreur de positionnement est de $\pm 2^\circ$. Cette configuration permettra également de faire des observations de signal de fluorescence en sorti de guide, et pour ce faire, un filtre (Thorlabs FELH0500) pourra être ajouté derrière l'objectif afin de filtrer la source d'excitation. Dans cette étude deux types de fibre ont été utilisés en fonction du couplage effectué. Une fibre lentillée (SMF28 multimode - diamètre de cœur 8-9 μm) avec un spot de 2 μm servira au couplage par la tranche tandis qu'une fibre avec un diamètre de cœur de 4 μm non lentillée et clivée perpendiculairement à son

axe sera utilisée pour le couplage *via* les réseaux de diffraction.

Comme expliqué précédemment, un couplage ou un découplage par la tranche nécessite des faces d'entrée et de sortie de grande qualité optique. Ce critère essentiel peut-être obtenu lors de la préparation de l'échantillon par une découpe et un polissage des différentes faces. Suivant le substrat utilisé, la découpe de l'échantillon est plus ou moins facile. En effet, lors de la préparation des échantillons sur des substrats de silicium, la découpe est plutôt aisée en raison de la nature monocristalline du silicium qui favorise son clivage (Figure II.15A). En revanche, pour des substrats plus épais et amorphes comme le verre, il sera nécessaire de procéder en plusieurs étapes. La première étape de préparation consiste à utiliser une lame (RBT6219/granulométrie de 4000) permettant de polir et découper simultanément la partie supérieure de l'échantillon sur environ 200-250 μm de profondeur (Figure II.15B) [24]. Cette première étape est cruciale pour garantir un couplage efficace par la fibre d'injection et faciliter la mesure du signal de sortie. Ensuite, une seconde lame est utilisée pour découper grossièrement en profondeur dans le verre, puis le reliquat de substrat non découpé est clivé manuellement.

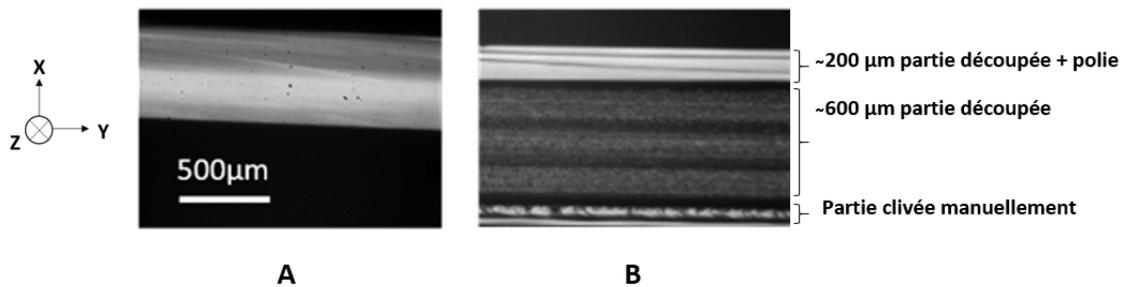


FIGURE II.15 – Vue optique de la face d'entrée d'un échantillon sur un substrat de silicium (A) et de verre (B) après polissage, découpe puis clivage.

II.6 Conclusion

Dans ce chapitre, les bases théoriques de l'optique guidée et des différentes techniques de caractérisation d'un guide d'onde ont été posées. Tous ces outils permettront au cours de cette étude de comparer les simulations théoriques aux mesures expérimentales dans le cas d'un substrat de silicium muni d'une sous-couche de gaine et dans le cas d'un substrat de verre sans sous-couche de gaine. En fonction des paramètres expérimentaux testés, présentés dans les chapitres IV et V dédiés respectivement à l'étude d'une sous-couche de gaine et d'une couche guidante, on pourra déterminer numériquement les épaisseurs de coupure d_m et les épaisseurs

de pénétration dans le substrat d_{sub} . Cette détermination servira de base dans la validation des conditions expérimentales choisies par la suite et sera présentée dans le chapitre VI dédié à des échantillons sur silicium. Les deux méthodes d'analyses (MIE et logiciel Optiwave-solveur de mode 3D) présentées dans le paragraphe II.2 seront également prises en considération pour la simulation d'un guide canal décrite dans le chapitre VI. Enfin, la méthode AFMM (paragraphe II.3.2) permettra de simuler le comportement des réseaux, et d'évaluer les différents angles d'injection de la lumière en fonction du milieu environnant (superstrat et substrat). Ces simulations seront présentées dans le cas d'un substrat de silicium (chapitre VI) et d'un substrat de verre (chapitre VII).

Références

- [1] M. D. Stephens, G. Yuan, K. L. Lear, and D. S. Dandy. Optical and physical characterization of a local evanescent array coupled biosensor: Use of evanescent field perturbations for multianalyte sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, 145(2):769–774, mar. 2010.
- [2] T. Mayr, T. Abel, B. Enko, S. Borisov, C. Konrad, S. Köstler, B. Lamprecht, S. Sax, E. J. W. List, and I. Klimant. A planar waveguide optical sensor employing simple light coupling. *Analyst*, 134(8):1544–1547, jul. 2009.
- [3] D. S. Bagal, A. Vijayan, R. C. Aiyer, R. N. Karekar, and M. S. Karve. Fabrication of sucrose biosensor based on single mode planar optical waveguide using co-immobilized plant invertase and GOD. *Biosens. Bioelectron.*, 22(12):3072–3079, jun. 2007.
- [4] X. Xing, W. Liu, T. Li, S. Xing, X. Fu, D. Wu, D. Liu, and Z. Wang. A portable optical waveguide resonance light-scattering scanner for microarray detection. *Analyst*, 141(1):199–205, dec. 2016.
- [5] S. T. Fard, S. M. Grist, V. Donzella, S. A. Schmidt, J. Flueckiger, X. Wang, W. Shi, A. Millsbaugh, M. Webb, D. M. Ratner, K. C. Cheung, and L. Chrostowski. Label-free silicon photonic biosensors for use in clinical diagnostics. In Joel Kubby and Graham T. Reed, editors, *Silicon Photonics VIII*, volume 8629, pages 49–62. International Society for Optics and Photonics, 2013.
- [6] R. Yan, N. S. Lynn, L. C. Kingry, Z. Yi, R. A. Slayden, D. S. Dandy, and K. L. Lear. Waveguide biosensor with integrated detector array for tuberculosis testing. *Applied Physics Letters*, 98(1):013702, jan. 2011.
- [7] R. J. Ram and K. Lee. Optical waveguides for microfluidic integration. In *2009 IEEE LEOS Annual Meeting Conference Proceedings*, pages 371–372, Oct 2009.
- [8] E. Benito-Peña, M. G. Valdés, B. Glahn-Martínez, and M. C. Moreno-Bondi. Fluorescence based fiber optic and planar waveguide biosensors. A review. *Anal. Chim. Acta*, 943:17–40, nov. 2016.
- [9] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*, chapter 1, pages 1–40. John Wiley & Sons, Ltd, 1991.
- [10] D. L. Lee. *Electromagnetic principles of integrated optics*. Wiley, 1986.
- [11] R. Scarmozzino, A. Gopinath, R. Pregla, and S. Helfert. Numerical techniques for modeling guided-wave photonic devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6(1):150–162, Jan 2000.
- [12] Optiwave. Slowly Varying Envelope Approximation. <https://optiwave.com/optibpm-manuals/bpm-slowly-varying-envelope-approximation/>, July 2019.
- [13] S. D. Le et al. Study of Optimized Coupling Based on Micro-lensed Fibers for Fibers and Photonic Integrated Circuits in the Framework of Telecommunications and Sensing Applications. *Communications in Physics*, 26(4):325–334, 2016.

- [14] D. Dai, Y. Tang, and J. E. Bowers. Mode conversion in tapered submicron silicon ridge optical waveguides. *Opt. Express*, 20(12):13425–13439, Jun 2012.
- [15] J. Cardenas, C. B. Poitras, K. Luke, L. Luo, P. A. Morton, and M. Lipson. High coupling efficiency etched facet tapers in silicon waveguides. *IEEE Photonics Technology Letters*, 26(23):2380–2382, dec. 2014.
- [16] J. Liu, A. S. Raja, M. H. P. Pfeiffer, C. Herkommer, H. Guo, M. Zervas, M. Geiselmann, and T. J. Kippenberg. Double inverse nanotapers for efficient light coupling to integrated photonic devices. *Opt. Lett.*, 43(14):3200–3203, Jul 2018.
- [17] D. Taillaert, F. Van Laere, M. Ayre, W. Bogaerts, D. V. Thourhout, P. Bienstman, and R. Baets. Grating couplers for coupling between optical fibers and nanophotonic waveguides. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45(8A):6071–6077, aug 2006.
- [18] K. R. Harper. *Theory, Design, and Fabrication of Diffractive Grating Coupler for Slab Waveguide*. PhD thesis, Ira A. Fulton College of Engineering and Technology; Electrical and Computer Engineering, sep 2003.
- [19] Palmer2014. *Diffraction Grating Handbook*. Richardson Grating, 7th edition, 2014.
- [20] A. Yariv. *Photonics : optical electronics in modern communications*. New York; Oxford : Oxford University Press, sixth edition edition, 2007.
- [21] J. P. Hugonin and P. Lalanne. Perfectly matched layers as nonlinear coordinate transforms: a generalized formalization. *J. Opt. Soc. Am. A*, 22(9), Sep 2005.
- [22] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand. Application of the three-dimensional aperiodic fourier modal method using arc elements in curvilinear coordinates. *J. Opt. Soc. Am. A*, 29(3):367–373, Mar 2012.
- [23] P. K. Tien and R. Ulrich. Theory of prism–film coupler and thin-film light guides. *J. Opt. Soc. Am.*, 60(10):1337–1350, Oct 1970.
- [24] A. Morand, Y. Kaur, M. Gri, G. Ardila, and P. Benech. Glass integrated optic waveguides combining optical grade dicing and ion-exchanged planar waveguide. In *SPIE OPTO*, volume 10921, page 17. International Society for Optics and Photonics, 2019.

Chapitre III

Procédé sol-gel et méthode de gravure

Sommaire

III.1	Principes du procédé sol-gel	55
III.1.1	Quelques généralités	55
III.1.2	Réaction en phase liquide	56
III.1.3	Stabilisation du sol	57
III.1.4	Dépôt en couches minces	59
III.2	Résines sol-gel	61
III.2.1	Résines hybrides organiques-inorganiques	61
III.2.2	Résines tout inorganiques	63
III.3	Procédure de photolithographie	65
III.4	Techniques de caractérisation opto-géométrique	67
III.4.1	Ellipsométrie spectroscopique	67
III.4.2	Microscopie à Force Atomique	70
III.5	Conclusion	72
	Références	73

Les phénomènes de bases décrits dans ce chapitre sont tirés de l'introduction à la chimie du sol-gel faite par C. J. Brinker et G. W. Sherer [1]. Tout d'abord les principes du procédé sol-gel seront présentés et serviront à décrire les méthodes d'élaboration des couches minces. Les résines sol-gel photogravables utilisées dans cette étude seront décrites dans une seconde partie et leurs techniques de gravure et de caractérisation seront finalement expliquées.

III.1 Principes du procédé sol-gel

III.1.1 Quelques généralités

Le procédé sol-gel (ou solution-gélification) est une méthode de chimie douce qui permet de fabriquer un polymère inorganique ou hybride organique-inorganique à partir d'une succession de mécanismes réactionnels en solution liquide procédant généralement à température ambiante. La polymérisation inorganique permet de transformer la solution liquide (sol) en un matériau solide (gel). L'état colloïdal du sol obtenu à partir de ce procédé offre de nombreuses possibilités d'élaboration de matériaux (Figure III.1).

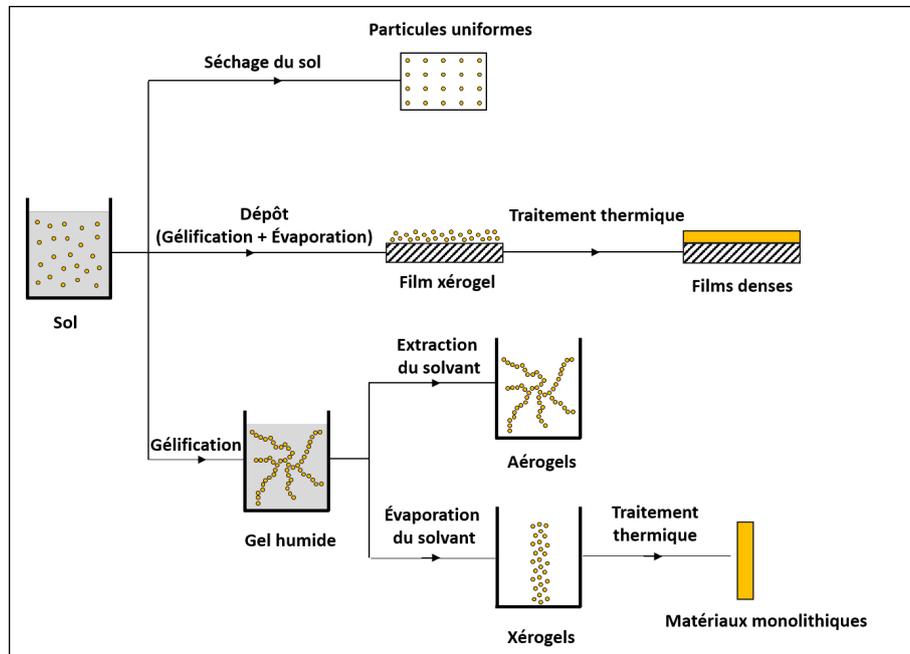


FIGURE III.1 – *Élaboration de matériaux sol-gel.*

Les précurseurs utilisés peuvent-être des sels inorganiques hydratés (e.g. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) ou des alcoxydes de métaux de transition ou de silicium de formule générale $\text{M}(\text{OR})_4$ (avec $\text{M}=\text{Si}$, Ti , Zr , etc, et R un radical alkyl). La formation d'un réseau d'oxydes à partir d'alcoxydes métalliques ou de silicium implique de mélanger le précurseur à une solution composée d'un solvant organique (habituellement de l'alcool), d'eau et le plus souvent d'un catalyseur (acide ou basique). Cette solution va se transformer en une suspension colloïdale (sol) de particules inorganiques dont la taille peut varier du nanomètre au micromètre. Si les particules forment des chaînes réticulées de type métal-oxygène-métal (M-O-M), le sol est qualifié de sol polymérique, alors qu'un sol constitué de particules oxydes tridimensionnelles est appelé sol particulaire.

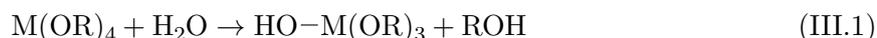
Les alcoxydes des métaux de transition sont beaucoup plus réactifs que les alcoxydes de silicium vis-à-vis des attaques nucléophiles. Ce phénomène est lié au fait que les métaux de transition ont un caractère plus électropositif que l'atome de silicium et ont la possibilité d'augmenter leur sphère de coordination. Le Tableau 3.1 résume les caractéristiques de quelques alcoxydes et permet de comparer leur réactivité. Ces différences de réactivité sont à prendre en compte lors du choix des conditions expérimentales. Par exemple, les alcoxydes de métaux de transition seront beaucoup plus sensibles à l'attaque nucléophile de l'eau que les alcoxydes de silicium.

TABLE III.1 – Exemples d'alcoxydes tétravalents ($z=4$); δ est la charge partielle sur le métal et N le nombre de coordinence maximale possible.

Alcoxyde	δ	N
$\text{Si}(\text{OEt}_4)$	+0,32	4
$\text{Ti}(\text{OEt}_4)$	+0,62	6
$\text{Zr}(\text{OEt}_4)$	+0,65	8

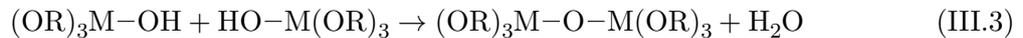
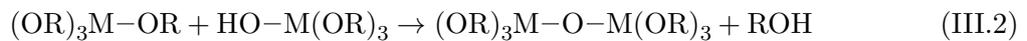
III.1.2 Réaction en phase liquide

Dans le cas d'un sol polymérique, la formation d'un réseau oxyde se déroule en deux étapes, une hydrolyse (équation III.1) et une condensation (équations III.2 et III.3).



Pendant l'étape d'hydrolyse, les alcoxydes métalliques réagissent plus ou moins rapidement avec l'eau contenue dans la solution. Lors de cette réaction, un groupement hydroxyle (OH) de

la molécule d'eau va tout d'abord se lier au métal (addition nucléophile), puis un transfert de proton va avoir lieu avec un groupement alcoxy (OR), pour enfin éliminer le groupement OH et former de l'alcool (ROH). En fonction de la quantité d'eau présente dans la solution la réaction d'hydrolyse peut se poursuivre jusqu'au remplacement de tous les groupements OR par des OH. Les alcoxydes métalliques peuvent également rester partiellement hydrolysés et réagir entre eux par des réactions de condensation pour former des liaisons M-O-M. Si la condensation produit une molécule d'alcool, cette réaction est appelée alcoxylation (Eq. III.2) ou oxolation si une molécule d'eau est produite (Eq. III.3).

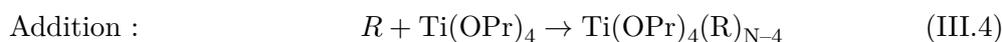


Ces réactions se déroulent généralement à température ambiante, mais peuvent être activées thermiquement ou sélectivement par l'ajout de catalyseur acide ou basique. Les catalyseurs acides tels que l'acide chlorhydrique (HCl) ou nitrique (HNO₃) vont augmenter le taux d'hydrolyse alors que les catalyseurs basiques tels que l'ammoniaque (NH₄OH) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) vont favoriser la condensation. Les monomères formés par les premières réactions d'hydrolyse et de condensation vont à nouveau subir le même processus réactionnel (réaction de polycondensation) pour finalement aboutir à la formation de polymères inorganiques (réseau inorganique).

III.1.3 Stabilisation du sol

On a pu voir que les alcoxydes de métaux de transition possédaient une forte réactivité, ce qui induit une réaction rapide en solution difficilement contrôlable. En particulier, les alcoxydes de titane réagissent directement avec les molécules d'eau pour former un précipité blanchâtre ce qui a pour conséquence de limiter la qualité d'un dépôt en couche mince. Le tétraisopropoxyde de titane (TIPT) est le précurseur d'alcoxyde de titane le plus couramment utilisé pour le dépôt de couche mince et c'est celui qui sera exploité dans ce travail. Pour pallier ce problème de réactivité, deux approches sont envisageables et seront utilisées dans cette étude. La première consiste à introduire un catalyseur acide en solution. Si l'acide est introduit en excès, il va permettre de contrôler les réactions d'hydrolyse et de condensation par protonation des groupes

alcoxy et ainsi accélérer les cinétiques de réactions en supprimant l'étape de transfert de proton. Cependant, il a été démontré que les solutions fortement acide (pH~1) ont une faible réactivité. En effet les espèces chimiques vont être excessivement protonées (chargées positivement) ce qui va entraîner une répulsion électrostatique et donc une diminution des interactions entre ces espèces engendrant un retard dans la polycondensation [2]. Ce mécanisme de stabilisation a été étudié au LMGP par M.Burgos et al. dans le cas du TIPT en utilisant l'HCl comme catalyseur. Ces travaux ont été menés afin d'aboutir à des solutions stables présentant une longue durée de vie en bouteille [3-5]. Cette étude a également démontré qu'une forte concentration en précurseur TIPT pouvait favoriser l'interaction entre les espèces et donc augmenter la réactivité en solution. Ainsi, pour compenser ce phénomène, la diminution de la quantité d'eau est nécessaire afin de réduire le degré d'hydrolyse du TIPT. Dans leur étude, les auteurs ont pu définir des conditions idéales de stabilisation du sol avec un pH de 1,27, une concentration en TIPT de $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ (M) et un rapport molaire H₂O/TIPT de 0,82. Ces conditions expérimentales serviront en partie dans cette étude pour réaliser le sol à base de TiO₂. La seconde méthode pour pallier le problème de réactivité consiste à ajouter un additif chimique permettant de modifier la coordination du titane. En effet, dans le cas du TIPT, le Tableau III.1 montre que le titane possède une coordinance insaturée, c'est-à-dire que sa sphère de coordination est insatisfaite ($z < N$). Il est donc possible de modifier la coordination du titane par des mécanismes d'addition ou de substitution nucléophile comme représenté par les équations III.4 et III.5 :



En saturant la coordination du titane (Eq.III.4) ou en substituant des groupements alcoxy hydrolysables (Eq.III.5), ces additifs vont réduire la fonctionnalité du titane donc la réactivité du TIPT. On distingue deux grandes familles d'additifs chimiques :

- a) Les ligands hydrolysables comme l'acide acétique (C₂H₄O₂) qui vont se lier au titane et seront éliminés par hydrolyse quand les groupements alcoxy ont été tous hydrolysés;
- b) Les ligands non hydrolysables comme les molécules de la famille des dicétones (deux groupements cétones) qui, en se complexant au titane, vont former un complexe stable (Figure III.2). Ces additifs pourront être éliminés par un traitement thermique post-réactionnel à relativement haute température [6]. A titre d'exemple, on peut citer l'acétylacétone (acac) qui est un agent de stabilisation du TIPT efficace et couramment utilisé.

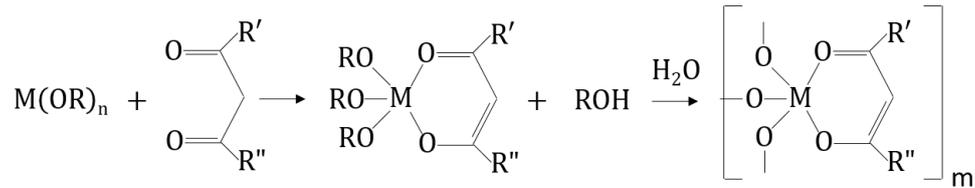


FIGURE III.2 – Complexation d'un alcoxyde métallique avec un ligand dicétone.

Le 1-phenylbutane-1,3-dione (BzAc) est également un complexant grandement étudié pour sa capacité à stabiliser le TIPT mais aussi pour ses propriétés photosensibles sous UVA [7, 8]. Cet additif sera utilisé dans notre étude afin d'aboutir à des couches minces de bonne qualité et permettre leur photogravure sélective sous UVA. L'exploitation de la résine photogravable ainsi formée et son principe de gravure seront décrits dans les prochains paragraphes

III.1.4 Dépôt en couches minces

Les différentes réactions décrites précédemment vont au cours du temps former des polymères inorganiques qui en se ramifiant formeront un réseau (gel) constitué de chaînes $(\text{M-O})_n$ avec des groupes alcoxy ou hydroxyle n'ayant pas réagi en bout de chaîne. L'obtention d'un matériau solide (xérogel) à partir du gel passe par une étape de séchage qui consiste à évacuer le solvant en dehors du réseau polymérique. Suivant le matériau final, la durée de gélification peut aller de quelques heures à quelques semaines dans le cas des matériaux monolithiques ou alors de quelques secondes à quelques minutes dans le cas d'une couche mince. Il existe de nombreuses méthodes permettant d'aboutir à des couches minces par le procédé sol-gel. Les deux techniques les plus couramment utilisées, le dip-coating et le spin-coating, conduisent généralement à des films de haute qualité optique (Figure III.3).

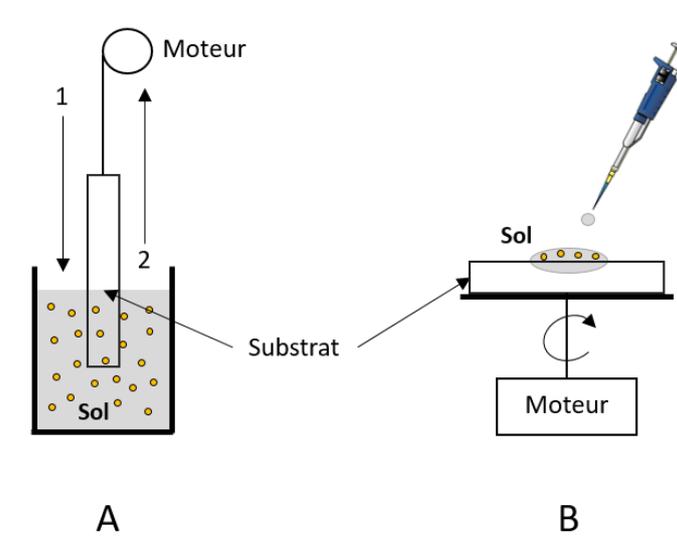


FIGURE III.3 – Méthodes classiques de dépôt en couche mince par dip-coating (A), avec 1 et 2 les étapes de trempage et retrait, et par spin-coating (B).

Pour le dip-coating (Figure III.3A), le dépôt de la couche sur le substrat se fait par retrait lent (quelques cm/mn) d'un substrat préalablement immergé dans le sol. L'épaisseur du film peut-être contrôlée en jouant sur différent paramètres comme la vitesse d'introduction dans le sol, la durée de l'immersion et la vitesse de retrait. Même si cette technique présente de nombreux avantages, comme un faible coût d'investissement et la possibilité d'obtenir une large gamme d'épaisseurs, elle est limitée par un processus relativement lent et un contrôle de l'épaisseur difficile.

Le spin-coating est la méthode de dépôt utilisée dans cette étude (Figure III.3B). Cette méthode consiste à étaler le sol sur un substrat par centrifugation à vitesse élevée (plusieurs milliers de tours par minute). Un excès de sol est déposé sur un substrat immobile maintenu par du vide sur un plateau qui est ensuite mis en rotation afin d'étaler le liquide. L'excès de liquide déposé est évacué par la force centrifuge puis le solvant commence à s'évaporer pour former un réseau oxyde en 3D (gel humide). Une fois que la totalité du solvant est évaporée, on obtient un gel sec (xérogel). L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs facteurs, tout d'abord ceux liés au spin-coater (e.g. accélération, vitesse ou temps de rotation) et ceux intrinsèques au sol (e.g. concentration, viscosité, volatilité des solvants...). L'évaporation du solvant peut se dérouler à température ambiante mais peut aussi être accélérée par un traitement thermique post-dépôt. Cette évaporation ne doit pas être trop rapide car elle pourrait entraîner la formation d'une fine couche solide à la surface du xérogel, alors que la partie inférieure serait encore gorgée de solvant. Le solvant en voulant s'évaporer risque de craqueler cette croûte de surface et ainsi dégrader la qualité de la couche par des effets de fissuration ou de délamination. Un recuit à

plus ou moins haute température va ensuite entraîner de nouvelles transformations structurales du réseau oxyde en induisant la pyrolyse des derniers groupes alcoxy présent dans le film xérogel et la condensation des derniers groupes hydroxyles. Ce recuit permet d'optimiser le degré de densification des couches minces en renforçant ainsi leur résistance mécanique. Il permet aussi d'aboutir à des couches minces tout oxyde et ainsi de tirer profit de leur propriétés physiques, par exemple semi-conductrices et photo-catalytiques dans le cas de l'oxyde de titane.

III.2 Résines sol-gel

Nous allons voir dans cette partie que les couches minces élaborées par voie sol-gel présentent de nombreux intérêts en termes de qualité optique (transparence), durabilité (stabilité chimique, thermique et mécanique) et fonctionnalités [9, 10]. Ces couches minces peuvent être de deux natures, hybride organique-inorganique ou tout inorganique. Par la suite nous nous intéresserons tout particulièrement à des couches minces sol-gel utilisables comme résines photosensibles qui seront exploitées dans ce travail.

III.2.1 Résines hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organique-inorganique (O/I) ont été grandement étudiés par C.Sanchez et al. [11]. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes de silicium modifiés (ORMOSILs) de formule générale $R'_mSi(OR)_{4-m}$ où R' représente un ou plusieurs groupements organiques. Ces groupements organiques sont dans la plupart des cas liés de manière covalente au silicium et sont non-hydrolysables, donc ne participent pas aux réactions sol-gel décrites précédemment, mais ils vont apporter différentes fonctionnalités au matériau (e.g. hydrophilie, hydrophobie ou photosensibilité). Ces groupements organiques vont être dans un premier temps stabilisés dans le réseau inorganique (sol-gel) puis, sous l'action d'un rayonnement ultraviolet (UV) ou de la chaleur, vont former des copolymères hybrides O/I. Ces matériaux hybrides suivent donc un double processus de polymérisation organique et inorganique (sol-gel). Il existe différents mécanismes de polymérisation organique en fonction de la nature du groupement R' . Dans notre étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des précurseurs hybrides possédant des groupements organiques capables d'apporter une fonction photo-polymérisable sous insolation UV, i.e. des résines hybrides O/I photosensibles (Figure III.4). Dans la littérature, de nombreuses publications mentionnent l'utilisation de précurseurs hybrides avec une composante organique photosensible généralement basés sur des groupements acrylate ou méthacrylate (e.g. MAPTMS) qui réagissent sous insolation UV *via* un mécanisme de réticulation

radicalaire [12, 13]. Cependant, si ces composés possèdent un rendement de photo-conversion élevé, la polymérisation radicalaire peut également être fortement inhibée par l'oxygène environnant [14].

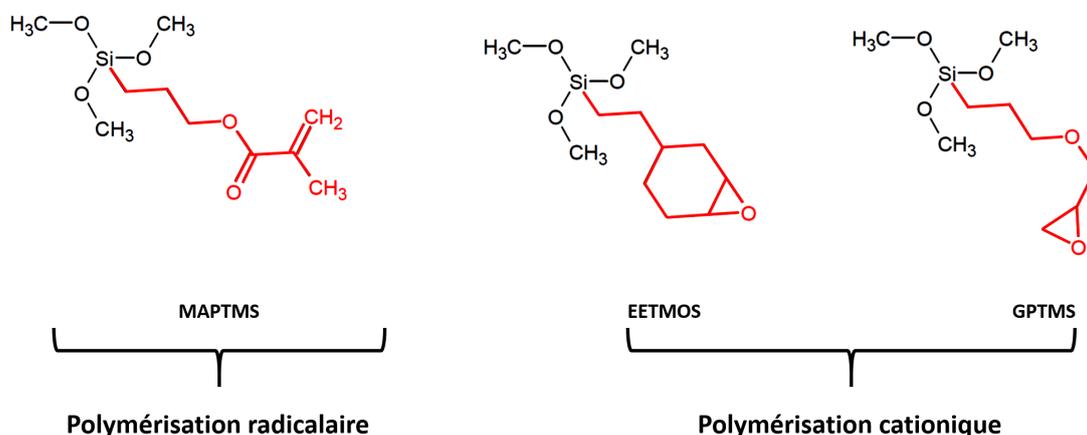


FIGURE III.4 – Exemple de précurseurs organo-alcoxysilane utilisés dans la formation de résines sol-gel hybrides photo-polymérisables : MAPTMS ([3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane), EETMOS-([2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane) et GPTMS ([3-glycidoxypropyl]trimethoxysilane).

Jabbour et al. ont étudié la fabrication de circuits optiques réalisés à partir du [2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl]trimethoxysilane (EETMOS) [15, 16]. Dans cette étude, ils ont pu démontrer que ce précurseur permettait d'aboutir à un fort taux de polymérisation. Au LMGP, Briche et al. ont également étudié ce précurseur pour optimiser la formulation d'un sol présentant une bonne stabilité dans le temps garantissant une photosensibilité reproductible des films qui en découlent au cours du vieillissement du sol [17]. A l'image d'autres composés hybrides O/I tels que le GPTMS [18–20], ce précurseur silicaté possède un groupement organique époxyde photosensible qui, en présence d'un photo-initiateur, va polymériser sous irradiation UVA (365 nm dans ce travail) suivant un mécanisme de réticulation cationique. Le sel de triarylsulfonium hexafluorophosphate (TFP) est un composé communément utilisé comme photo-initiateur cationique qui, sous rayonnement UV, va générer un acide de Brönsted afin d'activer l'ouverture du cycle époxyde de l'EETMOS et amorcer la polymérisation organique (Figure III.5) [20, 21]. L'intérêt de cette polymérisation cationique est qu'elle est beaucoup moins sensible aux perturbations dues à l'environnement qu'une polymérisation radicalaire. Par la suite, nous nous sommes intéressés à une résine hybride O/I à base d'EETMOS.

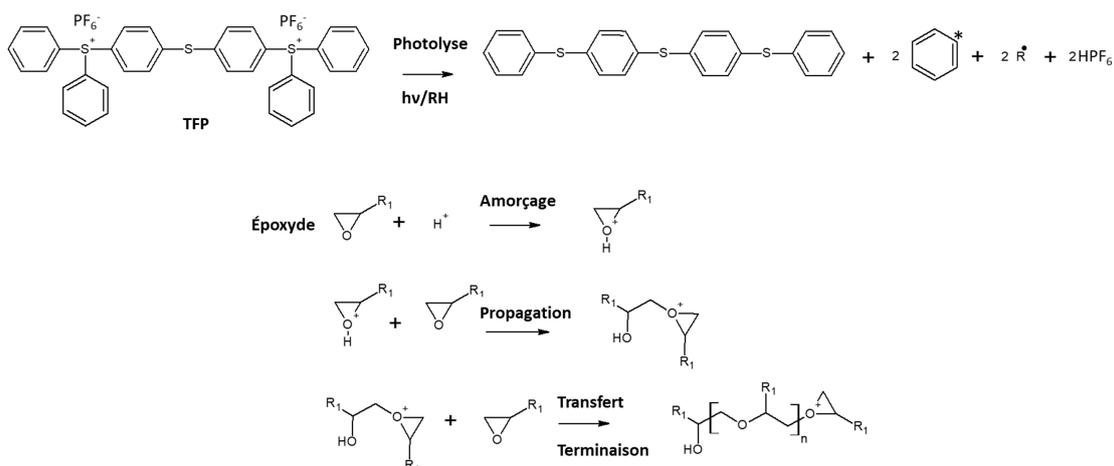


FIGURE III.5 – Schéma réactionnel de la polymérisation du groupement époxyde sous rayonnement UV en présence du photo-initiateur cationique TFP.

De façon générale, ces résines hybrides O/I photosensibles présentent une meilleure stabilité thermique et mécanique et un indice de réfraction plus élevé comparés à des résines organiques photosensibles traditionnelles et elles permettent l'obtention d'une large gamme d'épaisseur allant de la centaine de nanomètres à une dizaine de micromètres. Elles ont un comportement de résine négative lors d'une insolation sous masque, c'est-à-dire que les zones non insolées seront solubles dans un solvant organique (e.g. éthanol) alors que la polymérisation organique rend les zones insolées non solubles, ce qui conduit à reproduire l'inverse du motif d'un masque. Même si les résines hybrides O/I photosensibles possèdent des avantages par rapport aux résines organiques et qu'il est possible de graver des motifs sous insolation sélectives, leur indice de réfraction et leur résistance mécanique restent inférieures à celles de matériaux sol-gel tout inorganiques. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé dans ce travail d'utiliser ce type de résine O/I comme sous-couche de gaine à bas indice dans le cas de l'utilisation d'un substrat de silicium (chapitre IV), et d'utiliser une approche sol-gel tout inorganique afin d'accéder à des couches photogravables à plus fort indice de réfraction. Ces résines tout inorganiques sont abordées dans ce qui suit.

III.2.2 Résines tout inorganiques

Les résines photosensibles inorganiques découlent également d'une approche de type hybride, puisque la sensibilité à la lumière repose sur la complexation d'un alcoxyde métallique avec un composé organique permettant de rendre le xérogel sensible à certaines longueurs d'onde.

En revanche, leur mécanisme de fonctionnement est totalement différent de celui des résines hybrides O/I. Alors que le fonctionnement de ces dernières repose sur un processus de photopolymérisation, celui des résines inorganique découle généralement d'un processus de décomposition chimique photo-induite (photolyse). Lors d'une insolation sous masque, le mécanisme de photolyse sélectif conduit à des zones solubles ou insolubles dans un développeur approprié (généralement un alcool) et permet la structuration de matériaux sol-gel selon le principe d'une résine positive, ou le plus souvent, d'une résine négative. De nombreux matériaux élaborés par voie sol-gel ont ainsi pu être structurés comme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [22], ZrO_2 [23–25] ou TiO_2 [8, 26–29]. De nombreux complexant ont été proposés dans la littérature pour produire des résines sol-gel tout inorganiques photosensibles. La plupart de ces complexant fonctionnent sous UVA ou UVB tels que l'acétoacétate d'éthyle, l'acétylacétone et le dibenzoylméthane [28], et ils peuvent couvrir une gamme spectrale d'insolation comprise entre 280 et 365 nm selon la nature de l'ion métallique. Des études ponctuelles ont également permis d'élargir la gamme d'insolation à l'UV profond en utilisant l'acide méthacrylique comme complexant à 193 nm [25] ou encore vers le visible en utilisant le 1-(2-hydroxyphenyl)-3-phenyl-2-propen-1-one pour une insolation vers 425 nm [28]. Dans ce travail, c'est le BzAc (présenté dans le paragraphe III.1.3) qui sera utilisé pour former une résine sol-gel tout inorganique à base de TiO_2 (avec $\lambda = 365$ nm) en nous basant sur des études menées antérieurement au LMGP [8]. Cette résine sera dorénavant nommée TiBzAc.

Même si quelques études mentionnent l'utilisation du TiO_2 , soit comme guide d'onde seul [30] ou en association avec un fluorophore pour de la détection [31], ce matériau sol-gel reste très peu exploré pour des applications de détection d'oxygène. A notre connaissance, une seule publication décrit l'utilisation de couches minces sol-gel à base de TiO_2 pour ce type d'application [32], et l'essentiel des approches sol-gel qui y sont consacrées repose sur l'utilisation de couches minces hybrides O/I.

Les résines sol-gel à base de TiO_2 présentent l'avantage de former un réseau tout oxyde ayant un fort indice de réfraction (supérieur à 1,7 à 633 nm pour des couches amorphes), ce qui présente un avantage pour des applications en optique guidée. Il est également possible d'obtenir des résines avec des indices supérieurs à 2 en utilisant des recuits post-insolation à une température supérieure à 300°C. Toutefois dans ce cas, les matériaux deviennent cristallins ce qui peut dégrader les propriétés optiques du film en raison de pertes par diffusion aux joints de grain [31]. Dans cette étude, les recuits seront effectués à des températures de 110°C maximum afin de garantir une phase amorphe du TiO_2 , sous la forme d'un xérogel, et de conserver l'intégrité du fluorophore Rudpp. Comme indiqué précédemment, le sol à base de TiO_2 sera spécifiquement formulé en association avec le complexant BzAc qui, en plus de stabiliser le sol, va permettre d'obtenir un contraste de solubilité chimique entre les zones insolées et non-insolées selon le principe d'une résine négative. Ainsi, le film xérogel non insolé est soluble dans les alcools mais, durant l'insolation, une décomposition photolytique partielle des molécules photosensibles

TiBzAc produit des composées insolubles dans les alcools, comme des espèces carbonates ou carboxylates [8]. La technique de structuration de surface de cette résine TiBzAc est expliquée dans le paragraphe suivant.

III.3 Procédure de photolithographie

Les méthodes de photolithographie conventionnelles consistent à graver des motifs sur des surfaces à l'aide d'une source lumineuse. Elles permettent ainsi de transférer les motifs d'un masque sur un substrat. Ces dernières années, il a été mis en place au LMGP une technique de photogravure en une seule étape lithographique (insolation/développement) basée sur l'exploitation de la résine TiBzAc et permettant de former un motif donné tout en évitant les étapes multiples des procédures lithographiques traditionnelles.

Dans cette étude, la gravure des guides et des réseaux de diffraction a été réalisée à l'aide d'un insolateur masqueur UV-KUB de Kloé (Figure III.6) [33]. Cet équipement dispose d'un banc de LED permettant une insolation homogène de 25 mW/cm^2 à une longueur d'onde de 365 nm et, contrairement à des dispositifs de photolithographie classiques qui utilisent une lampe à mercure comme source lumineuse, laquelle est susceptible d'échauffer l'échantillon, l'utilisation de LED garantit un échauffement inférieure à 1°C pendant l'insolation. L'un des avantages notables de cet appareil est sa configuration avec une chambre d'insolation fermée qui permet à l'utilisateur de s'affranchir d'un environnement de type salle blanche et d'opérer en toute sécurité. Cette machine permet d'effectuer des insolutions en mode pleine plaque ou à travers un masque. Avec cette dernière configuration, il est possible d'ajuster la distance entre le masque et l'échantillon. Dans ce qui suit, l'insolation a été réalisée en mode masquage "hard contact". Ce mode permet d'ajuster une pression suffisante pour imposer un contact intime entre le masque et l'échantillon à insoler.

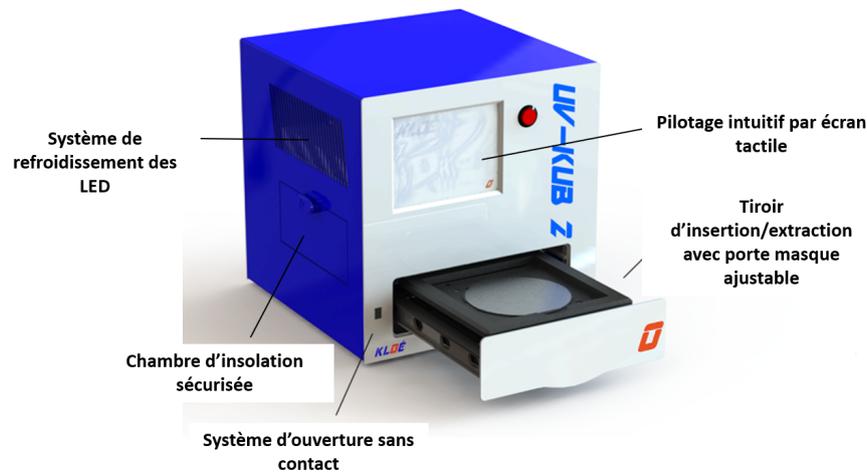


FIGURE III.6 – Masqueur UV-KUB de Kloé [33].

La procédure de gravure avec l'UV-KUB repose sur une méthode classique de photo-masquage où les motifs inscrits sur un masque de chrome sont transférés sur une résine photosensible déposée sur un substrat (Figure III.7). Le protocole standard de gravure, mis en place au LMGP pour des résines TiBzAc, est divisé en quatre étapes après dépôt de la résine par spin-coating sur un substrat (e.g. silicium ou verre) : un prétraitement à 110°C du film xérogel (1), une insolation sous UVA à travers un masque au chrome durant laquelle les zones insolées vont subir une photolyse (2), un post-traitement à 110°C (3), puis pour finir un développement dans un bain d'éthanol permettant de dissoudre les parties non insolées suivi d'un rinçage dans de l'eau déionisée permettant de stopper le développement (4). Des données plus précises concernant ce protocole seront fournies dans les chapitres VI et VII.

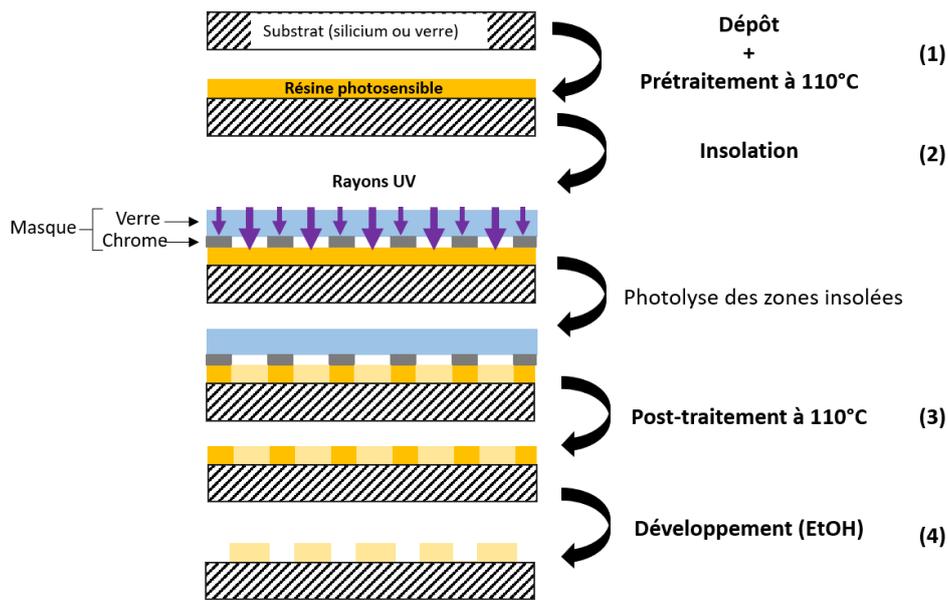


FIGURE III.7 – Procédure de photolithographie d'une couche sensible aux UV à travers un masque au chrome.

Avant et après structuration d'une couche mince, il est nécessaire d'en connaître les propriétés opto-géométriques. Pour ce faire, deux techniques de caractérisation ont principalement été employées dans ce travail et sont décrites dans la partie suivante. D'autres techniques utilisées plus ponctuellement seront abordées dans les chapitres suivants.

III.4 Techniques de caractérisation opto-géométrique

III.4.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique reposant sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane [34]. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur d'une couche mince ainsi que son indice de réfraction et son coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. Il est possible en particulier de mesurer des épaisseurs allant de quelques nanomètres à une dizaine de micromètres. La Figure III.8 décrit le principe théorique de cette technique qui a été utilisée dans ce travail pour caractériser des couches minces pleine plaque (non photogravées).

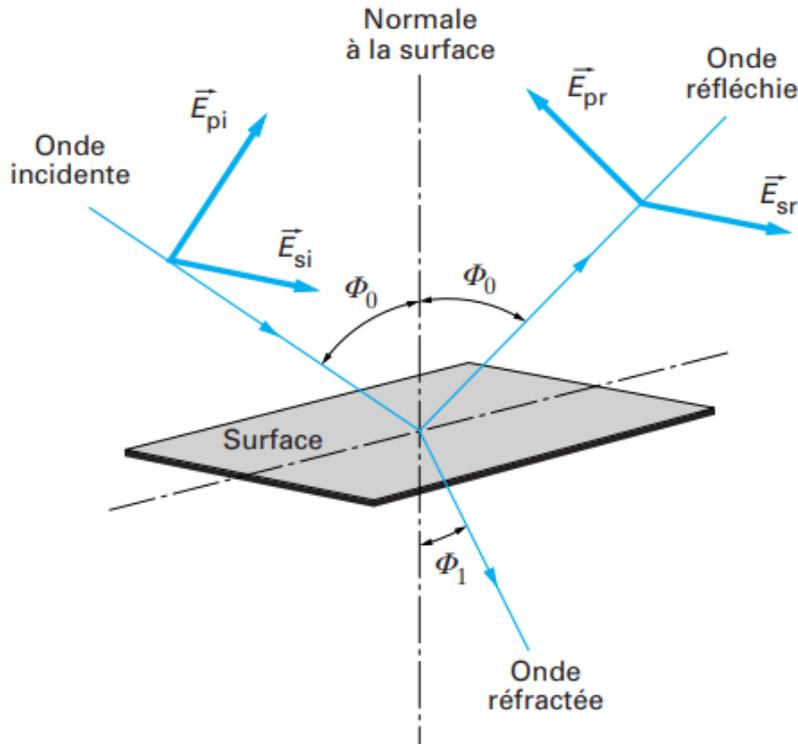


FIGURE III.8 – Principe théorique d'une mesure par ellipsométrie spectroscopique [34].

Tout d'abord, une onde incidente arrive sur une surface plane avec un certain angle d'incidence ϕ_0 . Une partie de l'onde est réfractée à travers la couche et une autre partie est réfléchie sur la surface. Le champ électrique \vec{E}_i de l'onde incidente est défini suivant les deux composantes \vec{E}_{pi} (parallèle au plan d'incidence) et \vec{E}_{si} (perpendiculaire au plan d'incidence). Après réflexion, le champ électrique est noté \vec{E}_r et peut également être décomposé en fonction des composantes du champ suivant les relations :

$$E_{pr} = r_p \cdot E_{pi} \quad (\text{III.6})$$

$$E_{sr} = r_s \cdot E_{si} \quad (\text{III.7})$$

Avec r_p et r_s : Coefficients de réflexion de Fresnel pour chacune des composantes.

Ces deux coefficients sont des complexes définis par:

$$r_p = |r_p| \cdot e^{j\delta_p} \quad (\text{III.8})$$

$$r_s = |r_s| \cdot e^{j\delta_s} \quad (\text{III.9})$$

Avec $|r_p|$ et $|r_s|$: Modifications d'amplitude du champ pour chacune des composantes.

δ_p et δ_s : Phases représentant le retard induit par la réflexion.

En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients et peut s'exprimer par :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \cdot e^{j\Delta} = \rho \quad (\text{III.10})$$

Avec $\tan \Psi = \left| \frac{r_p}{r_s} \right|$ et $\Delta = \delta_p - \delta_s$

La détermination expérimentale de ρ à un angle d'incidence ϕ_0 et à une longueur d'onde donnée permet d'obtenir Ψ et Δ à partir desquels deux paramètres opto-géométriques de la couche peuvent être déterminés. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au domaine du visible, dans lequel les couches minces étudiées sont transparentes (coefficient d'extinction ~ 0), pour mesurer l'épaisseur des couches et leur indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

L'ellipsomètre spectroscopique utilisé est un équipement Auto SE HORIBA [35]. Son principe de mesure est représenté sur la Figure III.9. L'appareil est composé d'une source polychromatique (lampe halogène + LED) permettant de travailler sur un intervalle de longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm. L'angle d'incidence ϕ_0 est fixé à 70° et l'instrument permet d'aligner le spot de mesure à l'aide d'une platine XYZ automatique et de visualiser en temps réel la zone de mesure. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel DeltaPsi2 qui dispose d'une base de données contenant des modèles expérimentaux et des relations de dispersion pour les matériaux courants. Il est également possible d'adapter les modèles aux échantillons à analyser. Après avoir effectué une mesure, le logiciel simule un signal théorique correspondant à l'architecture validée et des algorithmes de régression permettent de fitter la théorie avec la mesure expérimentale. Pour s'assurer de la validité des résultats, le paramètre X^2 donne l'écart entre le signal simulé et le signal mesuré, et une mesure est validée lorsque ce paramètre est inférieur ou égal à 10.

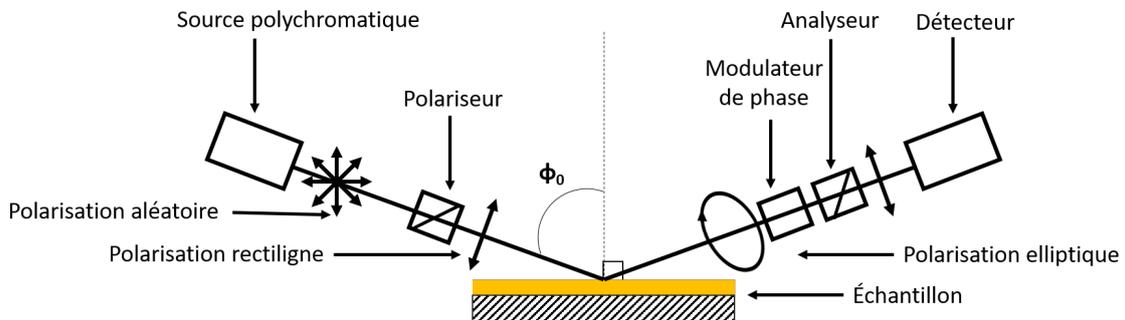


FIGURE III.9 – Schéma de l'ellipsomètre spectroscopique Auto SE HORIBA.

Dans ce travail deux modèles théoriques ont été utilisés afin de fitter les données expérimentales. Tout d'abord le modèle de Cauchy sera utilisé pour des couches minces transparentes

de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et dont l'équation de dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde est donnée par l'équation suivante :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad (\text{III.11})$$

Avec A et B : Coefficients positifs caractéristiques de chaque milieu

Dans le cas de matériaux plus complexe et ne disposant pas de modèle adéquat aux couches épaisses à base d'EETMOS nous allons utiliser l'approche de Bruggeman. Cette approximation considère que le milieu est un mélange de matériaux isotropes et homogènes présentant une rugosité de surface inférieure à la longueur d'onde considérée. Pour plus de précision sur ce modèle le lecteur est invité à se reporter à la référence [34].

III.4.2 Microscopie à Force Atomique

Si l'ellipsométrie est un outil de choix pour caractériser des couches pleine plaque, elle peut difficilement être adaptée à l'étude de motifs photogravés. La microscopie à force atomique (ou AFM de l'anglais Atomic Force Microscopy) apparait donc comme une méthode de caractérisation complémentaire et essentielle. Il s'agit en effet d'une technique de sonde locale permettant de visualiser la topographie de surface d'un échantillon. Elle repose sur des interactions nanométriques (attractives/répulsives) entre les atomes d'une pointe positionnée à l'extrémité d'un micro-levier flexible (ou cantilever) et les atomes surfaciques d'un échantillon. Le micro-levier est associé à un tube piézoélectrique permettant le déplacement de la pointe dans toutes les directions de l'espace. La Figure III.10 illustre le principe de fonctionnement d'un AFM. Ce principe consiste à approcher la pointe le plus proche possible de la surface de l'échantillon à analyser. Un rayon laser se réfléchit sur le levier et, si ce rayon est dévié, c'est qu'il y a eu inflexion du levier. L'inflexion est le résultat d'interactions entre la pointe et la surface. Pour pouvoir mesurer cette déviation, un quadrant de photodiodes est utilisé. Si le rayon n'est pas dévié, alors il est réfléchi au centre des quatre photodiodes et la somme de leur tension est nulle. En revanche, si le rayon est dévié vers le haut ou vers le bas, seulement deux photodiodes seront illuminées et une différence de tension apparait. Cette différence permettra par rétroaction d'imager la topographie d'une surface.

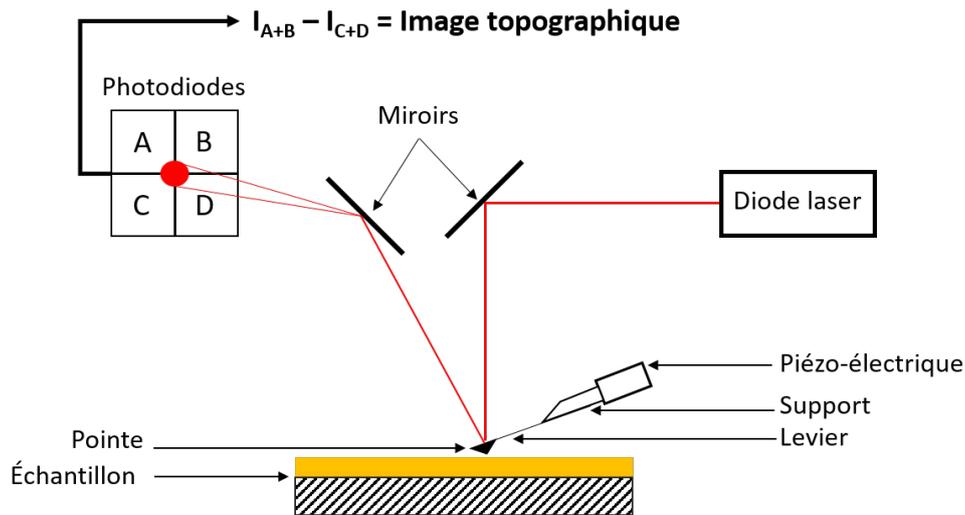


FIGURE III.10 – Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

Le fonctionnement de l'AFM peut se faire selon trois modes principaux [36] :

- a) Le mode contact utilise les forces répulsives et consiste à appuyer la pointe sur la surface à analyser. Ainsi, d'après le principe de Pauli, la pointe sera repoussée et le levier sera dévié. La mesure est donc directement liée à la direction de déviation. Ce mode est facile d'utilisation et rapide à mettre en place mais, suivant les échantillons à analyser, il peut entraîner une usure et une déformation à court terme de la pointe et de la surface;
- b) Le mode résonant ou mode sans contact consiste à mettre le levier sous oscillation à sa fréquence propre de résonance "loin" de la surface. Cette fréquence de vibration va être modifiée en fonction des interactions attractives ou répulsives de la surface. Cette technique perd en résolution spatiale et n'est donc pas adaptée pour des analyses de topographie;
- c) Le mode tapping consiste également à faire vibrer le levier à sa fréquence de résonance, avec une amplitude plus élevée qu'en mode résonant, ce qui permet à la pointe d'être plus proche de la surface. Ainsi, à chaque cycle de vibration, la pointe vient effleurer la surface et, comme en mode contact, des forces de répulsion vont s'exercer et le levier sera dévié. Ce mode est très utilisé pour connaître la topographie d'un échantillon puisqu'il présente de nombreux avantages comparé aux deux autres modes, comme une force appliquée et un temps de contact réduits. Ces caractéristiques vont permettre d'éviter des déformations et l'usure de la pointe et de la surface tandis que la distance entre la pointe et l'échantillon sera suffisamment courte pour garantir une bonne résolution d'analyse.

L'AFM utilisé dans cette étude pour la caractérisation de tous les échantillons est le Bruker

Dimension Icon en mode tapping avec des pointes scanasyst-air. Ce microscope permet des résolutions verticales en dessous de l'angström et de quelques angströms horizontalement, ainsi que des dimensions de zones scannées pouvant aller jusqu'à $90 \mu\text{m} \times 90 \mu\text{m}$. Afin de pouvoir comparer la qualité des échantillons, toutes les analyses ont été réalisées avec une vitesse de vibration de 0,5Hz et une amplitude de 500mV.

III.5 Conclusion

Nous avons pu voir dans ce chapitre que, de manière générale, le procédé sol-gel présente de nombreux atouts et possède un potentiel d'application très vaste. En particulier, les couches minces en découlant présentent une très bonne qualité optique (transparence), durabilité (stabilité chimique, thermique et mécanique) et des fonctionnalités variées. Un avantage clé de ce procédé par rapport à des méthodes de polymérisation organique est de permettre un ajustement précis de nombreux paramètres de synthèse tels que le pH du sol, la quantité d'eau, le vieillissement et les températures de traitements. D'autres aspects rendent ce procédé très attractif, comme les nombreuses techniques d'enduction utilisables (e.g. dip-coating sur des fibres optiques, spin-coating sur des substrats plans). Le procédé sol-gel sera l'instrument clé utilisé dans ce travail. L'utilisation d'une résine hybride O/I à base d'EETMOS photo-polymérisable sous UVA permettra dans un premier temps d'élaborer des couches à faible indice de réfraction, présentant une meilleure résistance que celle des résines organiques traditionnelles, tout en permettant d'aboutir à des épaisseurs élevées. Cette résine servira pour l'élaboration d'une sous-couche de gaine dans le cas de substrats de silicium (chapitre IV). Ensuite, nous avons fait le choix d'utiliser une résine tout inorganique à base de TiO_2 afin d'accéder à des couches de haute qualité optique présentant un fort indice de réfraction et offrant la possibilité d'être structurées en une seule étape lithographique (insolation/développement) sous UVA. Les avantages de cette résine constituent des critères de choix pour la réalisation d'un dispositif d'optique intégrée. Les propriétés de cette résine seront présentées dans le chapitre V.

Références

- [1] C. J. Brinker and G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, 1st edition, 2013.
- [2] M. Kallala, R. Jullien, and B. Cabane. Crossover from gelation to precipitation. *Journal de Physique II*, 2(1):7–25, jan. 1992.
- [3] M. Burgos and M. Langlet. The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study. *Thin Solid Films*, 349(1):19 – 23, jul. 1999.
- [4] M. Burgos and M. Langlet. Condensation and Densification Mechanism of Sol-Gel TiO₂ Layers at Low Temperature. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 16(3):267–276, nov 1999.
- [5] M. Montserrat Burgos. *Dépôt aérosol-gel et traitement basse température de couches minces de TiO₂*. PhD thesis, Grenoble INPG, 2001.
- [6] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Progress in Solid State Chemistry*, 18(4):259 – 341, jan 1988.
- [7] N. Tohge, G. Zhao, and F. Chiba. Photosensitive gel films prepared by the chemical modification and their application to surface-relief gratings. *Thin Solid Films*, 351(1):85 – 90, aug 1999.
- [8] S. Briche, Z. Tebby, and D. Riassetto et al. New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO₂ films. *J. Mater. Sci.*, 46(5):1474–1486, mar 2011.
- [9] J. Lin and C. W. Brown. Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 16(4):200 – 211, apr 1997.
- [10] M. M. Collinson. Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(1):31 – 39, jan 2002.
- [11] P. Gómez-Romero and C. Sanchez. *Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction*, chapter 1, pages 1–14. John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
- [12] M. Trejo-Valdez, P. Jenouvrier, J. Fick, and M. Langlet. Characterization of optically active and photocurable ORMOSIL thin films deposited using the Aerosol process. *J. Mater. Sci.*, 39(8):2801–2810, apr 2004.
- [13] O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, and D. J. Lougnot. New insights into photoinduced processes in hybrid sol-gel glasses containing modified titanium alkoxides. *New J. Chem.*, 25(8):1006–1014, may 2001.
- [14] C. Decker. The use of UV irradiation in polymerization. *Polym. Int.*, 45(2):133–141, feb 1999.
- [15] J. Jabbour, S. Calas, S. Gatti, R.K. Kribich, M. Myara, G. Pille, P. Etienne, and Y. Moreau. Characterization by IR spectroscopy of an hybrid sol-gel material used for photonic devices fabrication. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2):651 – 658, jan 2008.

- [16] J. Jabbour, S. Calas-Etienne, M. Smaïhi, S. Gatti, R. Kribich, G. Pille, Y. Moreau, and P. Etienne. Organic–inorganic materials for fabrication of integrated optical circuits. *Applied Surface Science*, 253(19):8032 – 8036, jul 2007.
- [17] S. Briche, D. Riassetto, C. Gastaldin, C. C. Lamarle, O. Dellea, D. Jamon, E. Pernot, M. Labeau, G. Ravel, and M. Langlet. Sol-gel processing and UVA patterning of epoxy-based hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Materials Science*, 43(17):5809–5022, jul 2008.
- [18] G. Brusatin, G. D. Giustina, M. Guglielmi, and P. Innocenzi. Photocurable glycidoxypropyltrimethoxysilane based sol-gel hybrid materials. *Progress in Solid State Chemistry*, 34(2):223 – 229, jul 2006.
- [19] G. Brusatin, G. D. Giustina, M. Guglielmi, M. Casalboni, P. Proposito, S. Schutzmann, and G. Roma. Direct pattern of photocurable glycidoxypropyltrimethoxysilane based sol–gel hybrid waveguides for photonic applications. *Mater. Sci. Eng. C*, 27(5):1022 – 1025, sep 2007.
- [20] G. Brusatin, G. D. Giustina, F. Romanato, and M. Guglielmi. Design of hybrid sol-gel films for direct x-ray and electron beam nanopatterning. *Nanotechnology*, 19(17):175306, mar 2008.
- [21] J. V. Crivello. Advanced curing technologies using photo- and electron beam induced cationic polymerization. *Radiat. Phys. Chem*, 63(1):21 – 27, jan 2002.
- [22] G.Zhao and N. Tohge. Preparation of Photosensitive Gel Films and Fine Patterning of Amorphous Al₂O₃–SiO₂ Thin Films. *Mater. Res. Bull.*, 33(1):21 – 30, jan 1998.
- [23] P. Åyräs, J. T. Rantala, S. Honkanen, S .B. Mendes, and N. Peyghambarian. Diffraction gratings in sol–gel films by direct contact printing using a UV-mercury lamp. *Opt. Commun.*, 162(4):215 – 218, apr 1999.
- [24] G. Della Giustina, D. Garoli, F. Romanato, and G. Brusatin. Zirconia based functional sol–gel resist for UV and high resolution lithography. *Microelectron. Eng.*, 110:436 – 440, oct 2013.
- [25] H. Ridaoui, F. Wieder, A. Ponche, and O. Soppera. Direct ArF laser photopatterning of metal oxide nanostructures prepared by the solgel route. *Nanotechnology*, 21:065303, jan 2010.
- [26] V. Gâté, Y. Jourlin, F. Vocanson, G. Vercasson O. Dellea, S. Reynaud, D. Riassetto, and M. Langlet. Sub-micrometric patterns written using a DIL method coupled to a TiO₂ photo-resist. *Optical Materials*, 35:1706, jul 2013.
- [27] N. Tohge, K. Shinmou, and T. Minami. Effects of UV-irradiation on the formation of oxide thin films from chemically modified metal-alkoxides. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2(1-3):581–585, jan 1994.
- [28] T. Imao, D. Hazama, N. Noma, and S. Ito. Photopatterning of Titanium Oxide Gel Films Prepared from Titanium Alkoxide Modified with Hydroxyl-Substituted Aromatic Ketones. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 114(1327):238–240, 2006.

- [29] M. Saifullah, K.R.V Subramanian, E. Tapley, D. J. Kang, M. E. Welland, and M. Butler. Sub-10 nm Electron Beam Nanolithography Using Spin-Coatable TiO₂ Resists. *Nano Letters*, 3:1587, 11 2003.
- [30] K. Hammani, L. Markey, M. Lamy, B. Kibler, J. Arocas, J. Fatome, A. Dereux, J-C Weeber, and C. Finot. Octave spanning supercontinuum in titanium dioxide waveguides. *Applied Sciences*, 8:543, apr 2018.
- [31] M. Bedu, G. Sagarzazu, T. Gacoin, P. Audebert, C. Weisbuch, and L. Martinelli. Sol-gel planar waveguides for improved fluorescence microarrays. *Thin Solid Films*, 518(15):4450 – 4457, may 2010.
- [32] A. Mills, A. Graham, and C. O'Rourke. A novel, titania sol-gel derived film for luminescence-based oxygen sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, 190:907–912, jan. 2014.
- [33] KLOE. MASQUEUR À LED UV : UV-KUB 2. <https://www.kloe-france.com/fr/photolithographie-laser/systemes-photolithographie/insolateur-uv-led/uv-kub-2>, June 2019.
- [34] F. Bernoux, J-P.Piel, B. Castellon, C. Defranoux, J-H. Lecat, P. Boher, and J-L. Stehlé. Ellipsométrie - Théorie. *Techniques de l'ingénieur Métrologie optique et photonique*, 2003.
- [35] HORIBA. AUTO-SE. <https://www.horiba.com/fr/scientific/products/ellipsometers/spectroscopic-ellipsometers/auto-se/auto-se-482/>, July 2019.
- [36] J-C. Rivoal and C. Frétygny. Microscopie à force atomique (AFM). *Techniques de l'ingénieur Mesures tridimensionnelles et états de surface*, 2005.

Chapitre IV

Étude d'une sous-couche de gaine hybride organique/inorganique

Sommaire

IV.1	Formulation et procédure de dépôt par voie sol-gel	79
IV.1.1	Formulation sol-gel	79
IV.1.2	Procédure de dépôt et traitements	80
IV.2	Caractérisations de la sous-couche de gaine	81
IV.2.1	Spectrométrie IRTF	81
IV.2.2	Topographie de surface et uniformité des échantillons	86
IV.2.3	Influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques	90
IV.2.3.1	Analyse par ellipsométrie spectroscopique	90
IV.2.3.2	Analyse par spectrométrie M-Lines	96
IV.3	Conclusion	98
	Références	99

Comme expliqué dans le chapitre II, un critère essentiel pour la réalisation du guidage de la lumière nécessite que l'indice de réfraction de la couche guidante soit suffisamment supérieur à celui du substrat, ce qui peut être favorisé en utilisant un substrat en verre à faible indice de réfraction. Dans ce travail, nous avons tout d'abord choisi d'étudier une procédure plus générale pouvant être adaptée à tout type de substrat. Pour ce faire, une première sous-couche de gaine sera déposée directement sur un substrat de silicium, choisi comme substrat modèle, et devra avoir, en plus d'un faible indice de réfraction, une épaisseur suffisante afin d'isoler efficacement le guide d'onde du substrat et ainsi s'affranchir d'interactions optiques avec le silicium qui pourrait en perturber la propagation lumineuse. Pour l'élaboration de cette sous-couche de gaine nous avons décidé d'utiliser les propriétés d'une résine organique-inorganique photo-polymérisable sous UVA, dont les avantages sont décrits dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre, nous allons dans un premier temps détailler la formulation par voie sol-gel de cette résine, puis la procédure de dépôt et les différents traitements utilisés afin de stabiliser cette couche. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux différentes techniques de caractérisation et permettra de décrire les propriétés de cette résine.

IV.1 Formulation et procédure de dépôt par voie sol-gel

IV.1.1 Formulation sol-gel

En partant du savoir-faire du LMGP portant sur l'élaboration et la mise en forme de couches minces organosilicates synthétisées par voie sol-gel, nous avons décidé de reprendre un protocole déjà bien étudié au laboratoire il y a quelques années [1]. Ce protocole consiste à utiliser le précurseur EETMOS présenté dans le chapitre III (paragraphe III.2.1). Brièvement, ce précurseur silicaté va subir une polymérisation cationique en présence d'un photo-amorceur le TFP [2, 3]. Au cours de l'étude menée dans [1], il a également été démontré que l'utilisation d'un co-précurseur, le tétraéthoxysilane (TEOS), était essentielle pour activer la réaction sol-gel conduisant à des couches minces à base d'EETMOS. Ce protocole, détaillé ci-dessous, a été optimisé dans les études précédentes. Donc, pour notre étude, aucun paramètre de synthèse ne sera modifié sauf indication contraire. Tout d'abord, une hydrolyse partielle de l'EETMOS est réalisée en ajoutant de l'eau déionisée pour obtenir un rapport molaire H_2O/Si de 0,6. La réaction se produit à pH acide de 0,7 en ajoutant une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 4,47M et la concentration d'EETMOS est de 3,9M. Cette catalyse fortement acide favorise l'étape d'hydrolyse par rapport à la réaction de condensation et conduit à la formation d'un sol-polymérique. La solution est laissée sous agitation pendant 45 min dans un flacon fermé. En parallèle, le TEOS est hydrolysé avec un rapport molaire H_2O/Si de 2,2 et une solution de HCl à $6,63.10^{-2}M$, soit une

concentration en TEOS de 3,8M et un pH environ égal à 2. La solution est laissée sous agitation pendant 30 min. Quand l'hydrolyse est atteinte la solution devient limpide. Ce temps d'agitation a été par la suite adapté aux conditions climatiques variables suivant l'époque de l'année. En effet, il a été observé que lorsque la température ambiante et/ou le degré d'hygrométrie varient (notamment en hiver), le sol ne devenait limpide qu'à partir d'une heure d'agitation ou plus. Ainsi, par précaution et afin de s'assurer de l'hydrolyse complète du TEOS, le temps d'agitation sera par la suite fixé à 1H30. Le photo-amorceur TFP, initialement fourni dilué à 50% dans du carbonate de propylène, est préalablement dilué dans du méthanol puis ajouté à la solution d'EETMOS pour obtenir un rapport massique TFP/EETMOS de 3%. Cette solution est laissée sous agitation pendant 30 min. Les deux solutions TEOS et EETMOS sont alors mélangées en respectant un ratio TEOS/EETMOS de 40 mol%, puis agitées pendant 30 min. De l'eau déionisée est ensuite ajoutée pour compléter l'hydrolyse des précurseurs. Le ratio molaire $H_2O/(EETMOS-TEOS)$ est fixé à 1,6. Pour finir, le sol EETMOS-TEOS a une concentration de 3,6M et est laissé à l'étuve pendant 38H à 60°C. Cette étape permet d'activer thermiquement la formation de ponts Si-O-Si entre les précurseurs TEOS et EETMOS. Le sol est ensuite dilué dans l'éthanol de façon à faire varier la concentration [EETMOS-TEOS] entre 0,5 et 3M.

IV.1.2 Procédure de dépôt et traitements

La sous-couche de gaine est déposée à température ambiante par spin-coating sur des substrats de silicium (100) de 3x3 cm² préalablement traités à 500°C pendant deux heures. Ce traitement conduit à la formation d'une fine couche de SiO₂ thermique de quelques nm d'épaisseur avec des groupements hydroxyles (OH) favorisant l'accroche de la résine sol-gel. Les substrats sont ensuite nettoyés avec de l'éthanol absolu. Le sol à base d'EETMOS-TEOS est déposé (vitesse 3000 rpm/10s) afin de former une sous couche de gaine sous la forme d'un film xérogel. Puis un protocole multi-étapes incluant un pré-traitement thermique (110°C/1min), une étape d'insolation sous UVA (365nm/5min) puis un post-traitement thermique (110°C/10min) permet de stabiliser chimiquement la couche mince. Ce n'est qu'à partir de ces différentes étapes qu'une procédure de dépôt multicouche est envisageable afin d'augmenter l'épaisseur de la sous-couche. Cette procédure de stabilisation est nécessaire avant le dépôt de toute nouvelle couche, faute de quoi la couche initiale pourrait être endommagée ou diluée par le solvant lors du dépôt de la nouvelle couche. La Figure IV.1 résume les différentes étapes de ce protocole. La résine obtenue par la suite sera nommée résine époxyde.

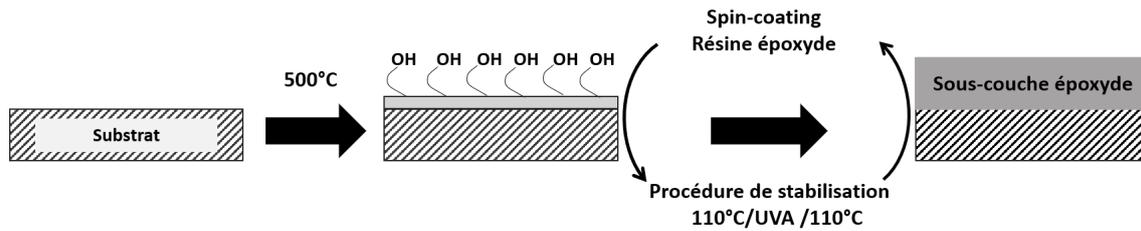


FIGURE IV.1 – Procédure de dépôt d'une sous-couche de gaine à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS.

IV.2 Caractérisations de la sous-couche de gaine

Les effets des différents traitements thermiques (pré et post-traitement) et de l'exposition aux UVA sur la résine ont été suivis par spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF). La topographie de surface et l'uniformité des échantillons ont été caractérisées par microscopie optique et profilométrie. L'influence des conditions expérimentales (concentration du sol et/ou nombre de monocouches déposées) sur les propriétés opto-géométrique (épaisseur et indice de réfraction) a été caractérisée par ellipsométrie spectroscopique et ces données ont été validées par spectrométrie M-Lines (mesures effectuées à l'IMEP-LAHC).

IV.2.1 Spectrométrie IRTF

La Figure IV.2 représente le spectre infrarouge entre 4000 et 500 cm^{-1} d'une couche mince déposée à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS et les principales bandes d'absorption observées au cours de l'analyse des différents spectres sont répertoriées dans le Tableau IV.1.

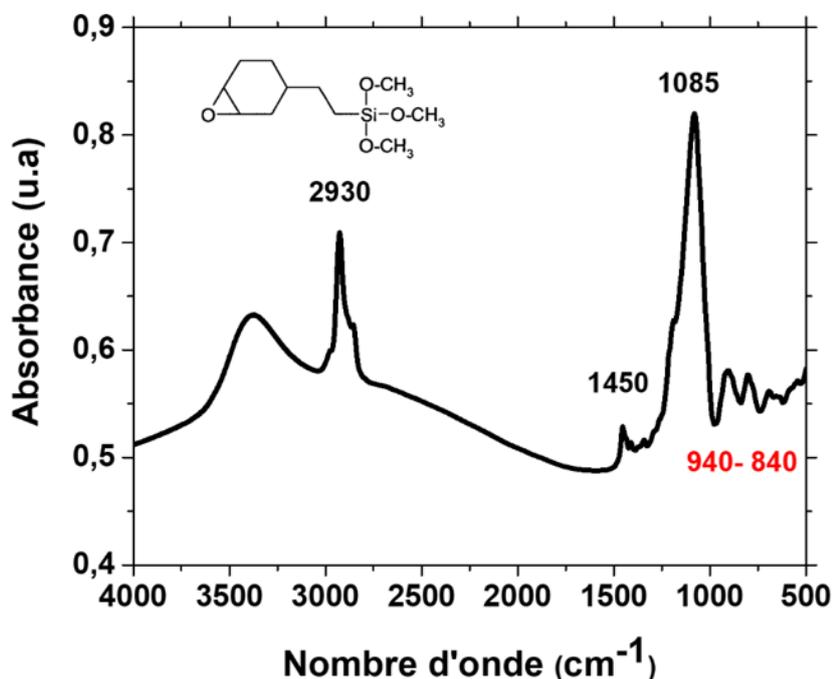


FIGURE IV.2 – Spectre Infrarouge d'une couche déposée à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS à 1,5M. En insert, la structure chimique de l'EETMOS.

TABLE IV.1 – Principales bandes d'absorptions caractéristiques du système EETMOS-TEOS. Avec ν et δ respectivement les modes de vibration d'allongement et de déformation [4-6].

Zone spectrale (cm^{-1})	Vibrations caractéristiques
3700-3000	$\nu(O-H)$
2930	$\nu_{as}(C-H)$ du groupement CH_2
1450	$\delta_{as}(C-H)$ du groupement $RCH_2CH_2(SiOCH_3)$
1195	$\nu(O-CH_3)$ du groupement $Si-O-CH_3$ du EETMOS
1085	$\nu(O-CH_3)$ du groupement $Si-O-CH_3$ du EETMOS
1080	$\nu_{as}(Si-O)$ du groupement $Si-O-Si$
1060	$\nu(C-O-C)$ du groupement polyéther (EETMOS)
921	$\delta(O-H)$ du groupement $CO-H$ des glycols
904	$\nu(C-O)$ du groupement $C-OH$ des glycols
885	$\nu_{as}(C-O)$ du groupement époxyde
842	$\nu_s(C-C)$ du groupement époxyde
800	$\nu(O-CH_3)$ du groupement $Si-O-CH_3$ du EETMOS

La large bande observée entre 3700 et 3000 cm^{-1} correspond à la convolution de différentes bandes de vibration O-H provenant de l'eau adsorbée et d'espèces silanol (Si-OH) dues à l'hydrolyse du TEOS et de l'EETMOS. La bande fine et plus ou moins intense située à 2930 cm^{-1} correspond aux CH₂ aliphatiques provenant du groupement EETMOS [4]. Cette bande est également assignée, mais de manière beaucoup plus atténuée, aux CH₂ des groupements éthyloxy provenant du TEOS. Les CH₂ aliphatiques sont des groupements non réactifs chimiquement, que ce soit lors de la photo-polymérisation organique de l'époxyde ou de la polymérisation inorganique due à la réaction sol-gel. Ainsi, tous les spectres présentés ci-après ont été normalisés en intensité à partir de cette bande à 2930 cm^{-1} , de façon à s'affranchir de fluctuations d'intensité liées à d'éventuelles variations d'épaisseur des différents échantillons, et ainsi pouvoir mener des études comparatives. Afin d'étudier plus précisément la polymérisation du cycle époxyde et les réactions mises en jeu, les spectres seront représentés par la suite entre 1300 et 700 cm^{-1} [4, 5]. Dans cette gamme, le spectre de la résine avant lithographie est dominé par les bandes méthoxy de l'EETMOS (1195, 1085 et 800 cm^{-1}). Il est plus particulièrement intéressant d'observer la zone située entre 940 et 840 cm^{-1} qui représente les bandes évoluant au cours de la photo-polymérisation organique (Figure IV.3, droite). Dans cette gamme spectrale, on observe deux bandes d'absorption attribuées aux vibrations de la fonction époxyde [4]. La première située à 885 cm^{-1} correspond à la contraction de la liaison C-C alors que les deux liaisons C-O s'étirent, et la seconde à 842 cm^{-1} correspond à l'allongement d'une liaison C-O (et contraction de l'autre) alors que la liaison C-C reste fixe. Les deux bandes d'absorption vers 904 et 921 cm^{-1} sont dues respectivement à la vibration d'allongement de la liaison C-O et à la déformation de la liaison O-H attribué aux groupements C-OH provenant probablement de l'attaque de la fonction époxyde par le milieu acide durant l'étape d'hydrolyse par HCl et à l'ouverture du cycle pour former des glycols (diols) [6]. La stabilité du sol a été suivie par IRTF pour évaluer la stabilité du groupement époxyde (bande vers 885 cm^{-1}) et s'assurer que, même après vieillissement, le sol était toujours photo-polymérisable, donc sensible aux UVA. L'évolution des bandes d'intérêt du groupement époxyde est représentée sur la Figure IV.3. La présence de la bande à 885 cm^{-1} après 30 jours de vieillissement du sol (Figure IV.3d) nous confirme la stabilité chimique du groupement époxyde.

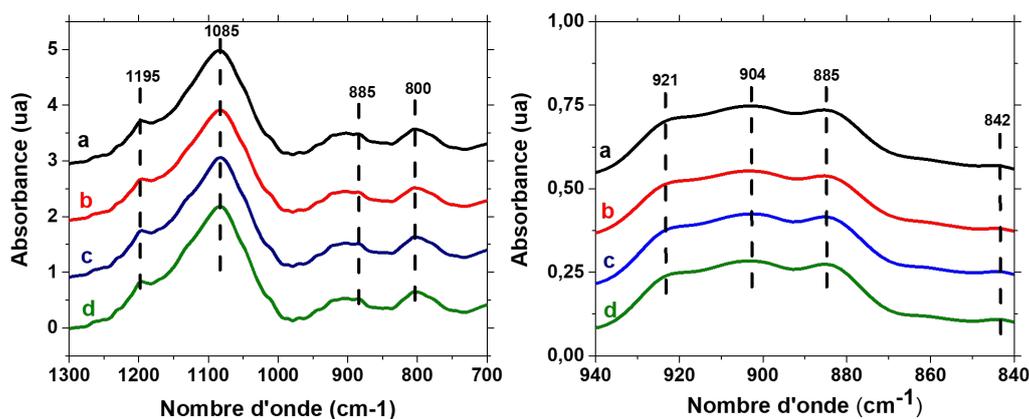


FIGURE IV.3 – Spectres IR de couches déposées à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS à 1,5M non vieilli (a) et vieilli pendant 7 jours (b), 15 jours (c), et 30 jours (d) : gauche, gamme spectrale large, et droite, zoom sur la gamme évoluant au cours de la photo-polymérisation organique.

L'évolution des bandes après les différentes étapes lithographiques (pré-traitement à 110°C, insolation UVA et post-traitement à 110°C) est représentée sur la Figure IV.4 (gauche). Cette Figure nous montre dans un premier temps que les bandes caractéristiques du groupement époxyde évoluent après irradiation sous UVA. Nous pouvons notamment remarquer une diminution significative de la bande à 885 cm^{-1} .

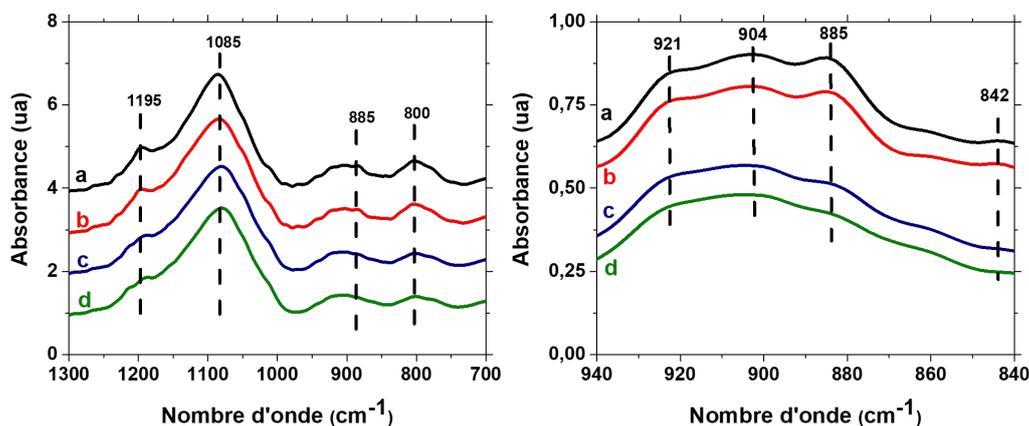


FIGURE IV.4 – Spectres IR d'une couche déposée à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS à 1,5M au cours des différentes étapes de la procédure lithographique, post-dépôt (a), pré-traitement (b), insolation UVA (c) et post-traitement (d) : gauche, gamme spectrale large, et droite, zoom sur la gamme évoluant au cours de la photo-polymérisation organique.

Afin de décrire plus précisément les phénomènes mis en jeu, les spectres différentiels obtenus après chaque étape de la procédure lithographique sont représentés sur la Figure IV.5 dans la gamme spectrale large (gauche) et dans la gamme spectrale 940-840 cm^{-1} (droite). Après un prétraitement à 110°C, on observe des bandes négatives à 1195, 1085 et 800 cm^{-1} qui traduisent la consommation des groupements méthoxy de l'EETMOS par réactions sol-gel conduisant à la formation de pont Si-O-Si (polymérisation inorganique). La formation de ponts Si-O-Si devrait se traduire par la présence d'une bande vers 1080 cm^{-1} , mais cette bande n'est pas clairement observée car son apparition entre en compétition avec la disparition de la bande à 1085 cm^{-1} des groupements méthoxy. Après irradiation UVA, nous observons une bande négative à 885 cm^{-1} attribuée à la consommation des groupements époxyde due à l'ouverture du cycle. En parallèle, la bande positive située à 1060 cm^{-1} correspond au développement des chaînes polyéther induites par la polymérisation des époxydes (polymérisation organique). Le zoom entre 940 et 840 cm^{-1} apporte d'avantage d'information concernant la polymérisation du cycle époxyde. Les bandes négatives à 885 et 842 cm^{-1} traduisent une disparition partielle du cycle durant l'insolation, et celles à 921 et 904 cm^{-1} , qui sont attribuées à des groupements diols, nous montrent que l'insolation pourrait également faire disparaître ces espèces.

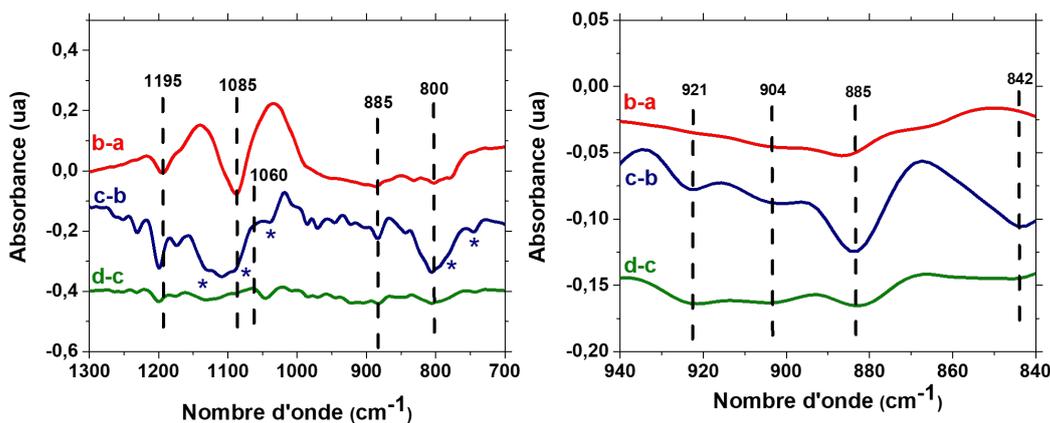


FIGURE IV.5 – Spectres différentiels d'une couche déposée à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS à 1,5M au cours des différentes étapes de la procédure lithographique, [pré-traitement - dépôt] (b-a), [insolation - pré-traitement] (c-b), [post-traitement - insolation] (d-c) : gauche, gamme spectrale large, et droite, zoom sur la gamme évoluant au cours de la photo-polymérisation organique. Les astérisques indiquent les bandes caractéristiques du carbonate de propylène.

Après insolation (Figure IV.5c-b), le spectre différentiel montre également la présence de très nombreuses bandes négatives dans la gamme spectrale 1300-700 cm^{-1} . Une partie d'entre elles correspond au carbonate de propylène, qui est utilisé comme solvant du photo-amorceur TFP, et dont les principales bandes sont résumées dans le Tableau IV.2 [7]. Ce spectre différentiel indique donc que le carbonate de propylène, solvant faiblement volatil (point d'ébullition sous atmosphère ambiante : 242°C) est encore présent en quantité non négligeable dans la résine

époxyde et qu'il disparaît en partie au cours de l'insolation. En fait, ce solvant disparaît probablement aussi en partie au cours du prétraitement à 110°C, mais les bandes négatives associées à sa disparition ne sont pas observables sur le spectre différentiel correspondant car celui-ci est dominé par les bandes négatives des groupements méthoxy.

TABLE IV.2 – Assignement des bandes IR du carbonate de propylène [7].

Zone spectrale (cm^{-1})	Vibrations caractéristiques
1120	$\nu_s(C - C)$ du cycle + $\delta(C - H)$
1076	$\nu_{as}(C - C)$ du cycle
1052	$\nu_{as}(C - C)$ du cycle + $\delta(C - H)$
780	$\nu(C - H)$ des (CH ₂) + O=COO
737	$\nu_{as}(C - H)$ du cycle

Les bandes négatives observées après insolation apparaissent de nouveau après le post-traitement. Ceci montre que les phénomènes liés à l'insolation (polymérisation organique, évaporation du carbonate de propylène) peuvent éventuellement se poursuivre au cours du post-traitement, mais ceci dans une faible proportion étant donnée la très faible intensité des bandes négatives observées.

IV.2.2 Topographie de surface et uniformité des échantillons

La Figure IV.6 présente un cliché optique illustrant la topographie de surface de la résine époxyde en couche mince. On observe des variations de couleurs sous la forme de stries radiales partant du centre de l'échantillon. Les couleurs observées sur ce cliché proviennent de phénomènes d'interférences optiques, liées à des réflexions multiples aux interfaces couche-air et couche-substrat, et qui dépendent de l'épaisseur de la couche mince. Les stries radiales illustrent donc des reliefs, plus ou moins périodiques, avec une périodicité de l'ordre de la centaine de microns. Il est à noter que ces stries ont été observées quelle que soit la concentration finale du sol en précurseurs alcoxydes.

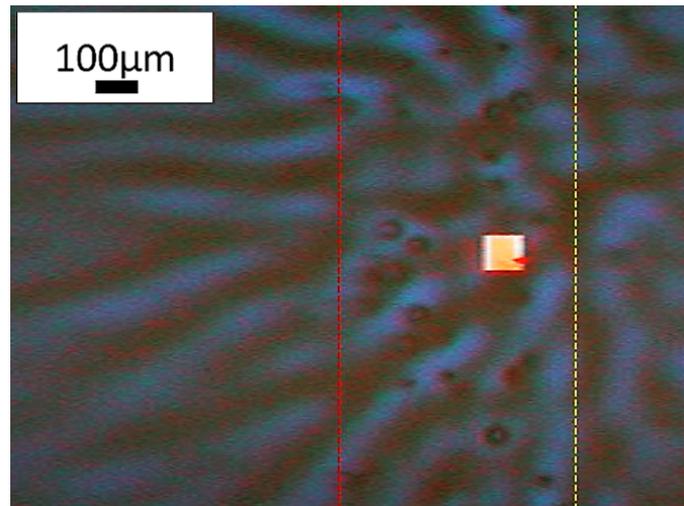


FIGURE IV.6 – Cliché optique d'une couche mince d'EETMOS-TEOS à 1,5M pris avec la caméra associée aux mesures ellipsométriques ; le carré orange illustre la taille du faisceau utilisé pour ces mesures (100µm X 100µm).

Ce phénomène de stries est très bien décrit dans la littérature. Il résulte de forces capillaires défavorables qui se développent en raison des processus physiques couramment rencontrés lors du dépôt de couches minces en phase liquide par spin-coating [8, 9]. L'évaporation différentielle de solvants plus ou moins volatils pendant l'opération de dépôt peut en particulier provoquer des gradients de tension de surface causant des variations locales dans l'épaisseur des couches minces résultantes. Or, comme nous l'avons expliqué précédemment, la formulation du sol EETMOS-TEOS repose sur l'utilisation de différents solvants à volatilités très différentes, i.e. le méthanol, l'éthanol et le carbonate de propylène, dont les points d'ébullition sous pression ambiante sont respectivement de 65, 78 et 242°C. Dans le cas d'un dépôt par spin-coating, le phénomène de stries radiales peut également dépendre de paramètres tels que la vitesse de rotation et l'accélération centrifuge [10, 11]. Nous avons donc tenté de résoudre ce problème de stries en jouant sur les paramètres de dépôt par spin-coating, i.e. la vitesse et l'accélération, ainsi que des procédures multi-étapes à rotation, accélération ou durée variable, mais aucun changement significatif n'a été observé. Ce constat montre que les stries sont intrinsèquement liées à la formulation de notre sol. Par exemple, certains auteurs mentionnent la possibilité d'éliminer ces stries en remplaçant un solvant volatil tel que le méthanol par un solvant peu volatil tel que le propylène glycol [12]. Cependant, nous n'avons pas jugé réaliste de modifier cette formulation, en particulier d'utiliser des solvants plus adaptés, car cette opération aurait été fortement consommatrice de temps et sans garantie de succès. Les reliefs occasionnés par les stries radiales ont été quantifiés par profilométrie pour une résine déposée à partir d'un sol de concentration de 1,5M. Pour une monocouche, la périodicité de ces reliefs est d'environ 170 µm et leur amplitude de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre (Figure IV.7, haut). Ces variations locales d'épaisseur sont à comparer avec une épaisseur moyenne de la monocouche d'environ 860 nm (voir mesures ellipsométriques

dans ce qui suit), soit des variations d'épaisseur pouvant avoisiner les 10%.

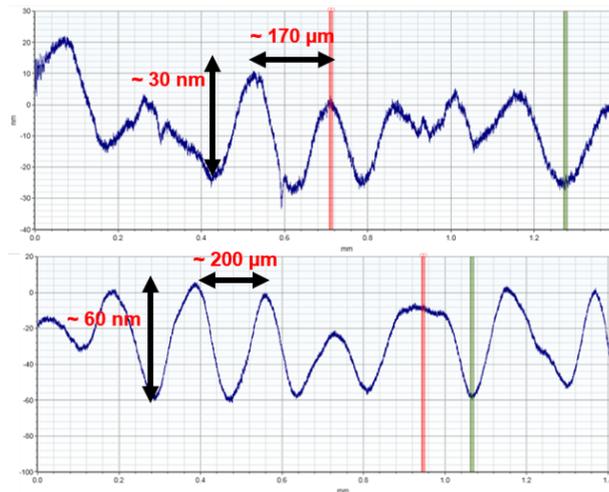


FIGURE IV.7 – Profil des stries après dépôt d'une monocouche (haut) et de quatre monocouches (bas) d'un sol d'EETMOS-TEOS à 1,5M.

Comme indiqué auparavant, il est possible de faire varier l'épaisseur de la résine en utilisant un protocole de dépôt multicouche. Après dépôt de chaque monocouche, la procédure lithographique (pré-traitement, insolation, post-traitement) permet de stabiliser chimiquement la résine. La Figure IV.7 (bas) illustre le profil des stries observées après dépôt d'une résine de 3,3 μm en épaisseur obtenue à partir d'un sol de concentration 1,5M et quatre dépôts de monocouches. Il est intéressant de constater que la périodicité et, tout particulièrement, l'amplitude des reliefs sont comparables à celles observées après dépôt d'une seule monocouche. Dans l'exemple illustré dans la Figure IV.7 (bas), les variations locales d'épaisseur sont ainsi de 2,5% ou moins. Il est probable que, lors du dépôt en phase liquide de chaque nouvelle monocouche, les reliefs de la monocouche déposée précédemment sont comblés, ce qui n'occasionne aucune augmentation de leur amplitude au cours de la procédure multicouche.

Une autre façon de modifier l'épaisseur de la résine époxyde est de faire varier la concentration du sol en précurseur alcoxyde. La Figure IV.8 illustre les stries observées pour une couche époxyde de 3,2 μm d'épaisseur obtenue après dépôt bicouche à partir d'un sol de concentration 2M (procédure qui sera exploitée au chapitre VI). Dans ce cas la périodicité des stries n'est pas modifiée significativement mais leur amplitude augmente sensiblement d'environ 100 à 200 nm, ce qui conduit à des variations locales d'épaisseur d'environ 3 à 6%. Cette observation montre que, si les stries ne sont pas influencées par la procédure de dépôt multicouche, elles évoluent avec la concentration du sol.

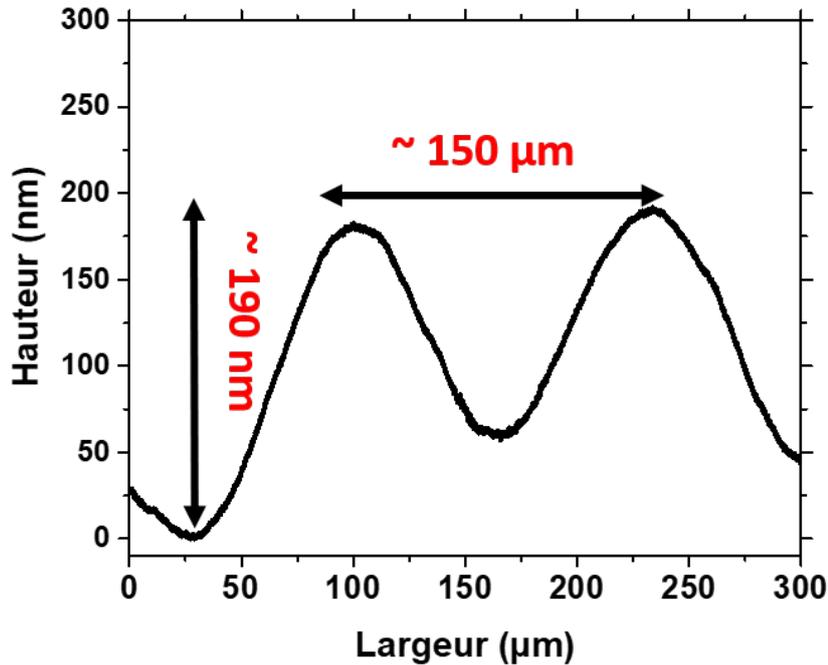


FIGURE IV.8 – Profil des stries après dépôt de deux monocouches à partir d'un sol d'EETMOS-TEOS à 2M.

Dans ce travail, cette concentration a tout d'abord été variée entre 0,5 et 3M. Rappelons que, initialement, le volume de sol déposé était fixé à 300 μL . Cependant, dans ces conditions et au fil des expérimentations, une inhomogénéité des dépôts a été observée pour des sols de concentration supérieure à 1,5M. Outre la présence de stries, cette inhomogénéité se traduisait visuellement par des variations aléatoires de la couleur d'interférence des dépôts illustrant d'importantes variations d'épaisseur sur la surface des substrats à l'échelle macroscopique. Pour tenter de résoudre ce problème, les mêmes concentrations de sol ont été utilisées mais avec des volumes de sol de 600 puis 900 μL . Pour ces nouveaux volumes, nous avons remarqué que l'uniformité du dépôt était non seulement améliorée pour un sol à 1,5M, mais également pour des concentrations plus importantes de 2 et 2,5M. Par contre aucune amélioration n'a été observée pour une concentration supérieure à 2,5M. Dans la suite, nous présenterons donc des résultats obtenus pour une concentration variant entre 0,5 et 2,5M et, dans la logique de toutes les études menées jusque-là, ces résultats seront indifféremment présentés pour des volumes déposés de 300, 600 et 900 μL pour des concentrations inférieures ou égales à 1,5M, et de 600 et 900 μL pour des concentrations de 2 ou 2,5M. Des mesures ellipsométriques ont en effet montré que, à concentration de sol équivalente, les différents volumes utilisés ne modifient ni l'épaisseur ni l'indice de réfraction des résines en couche mince. Par exemple, pour un sol à 1,5M de précurseur, les valeurs d'épaisseur et d'indice à 633 nm mesurées sur différents échantillons et à partir de

différents volumes de sol sont respectivement de 860 ± 20 nm et $1,51 \pm 0,01$ (Figure IV.9). Il est à noter que les dispersions en épaisseur et indice rendent compte à la fois de l'uniformité des échantillons et de la reproductibilité entre échantillons. Les dispersions en épaisseur intègrent en particulier les variations induites par les stries radiales. En effet, comme illustré sur la Figure IV.6, la taille du faisceau laser utilisé pour les mesures ellipsométriques ($100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$) correspond plus ou moins à la demi-périodicité des stries, ce qui signifie que les valeurs d'épaisseur peuvent varier selon la zone de mesure en prenant en compte plutôt le creux ou plutôt le sommet des reliefs causés par les stries.

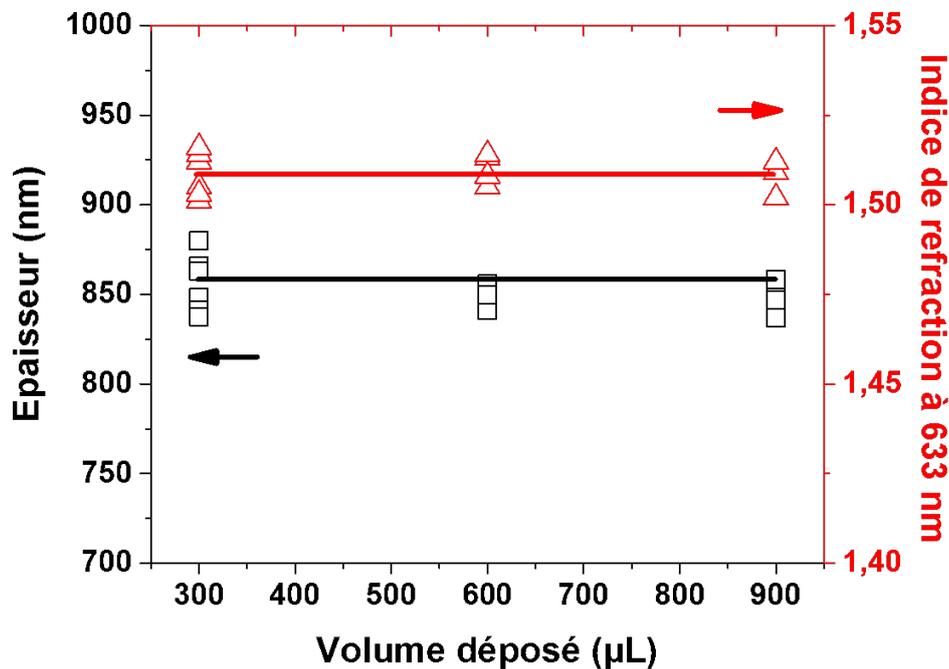


FIGURE IV.9 – Influence du volume de sol sur l'épaisseur et l'indice de réfraction à 633 nm d'une résine époxyde déposée à partir d'un sol EETMOS-TEOS à 1,5M.

IV.2.3 Influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques

IV.2.3.1 Analyse par ellipsométrie spectroscopique

En tant que sous-couche de gaine, les propriétés opto-géométriques de la résine époxyde doivent répondre à deux critères principaux : i/ son épaisseur doit être suffisamment impor-

tante pour isoler optiquement le guide canal du substrat, et ii/ son indice de réfraction doit être suffisamment faible par rapport à celui du guide canal de façon à optimiser les performances de guidage. Les propriétés opto-géométriques de la résine ont été caractérisées par ellipsométrie spectroscopique dans la gamme spectrale entre 400 et 800 nm. Cette caractérisation nécessite d'optimiser le fit entre les valeurs spectroscopiques (en fonctions de la longueur d'onde) expérimentales et un modèle théorique. Ne disposant pas d'un modèle théorique spécifiquement adapté aux caractéristiques opto-géométriques de nos échantillons, nous avons utilisé le modèle de l'approximation de Bruggeman déjà disponible sur l'ordinateur associé à l'ellipsomètre. Ce modèle est adapté à des résines organique présentant des épaisseurs comprises entre 0,5 et 10 μm assimilées à un système multicouche où l'on considère que chaque monocouche est constituée de manière homogène du même matériau. Pour chaque échantillon, quatre mesures seront réalisées systématiquement, puis les données seront représentées par la moyenne de ces mesures. Dans certains cas, une barre d'erreur sera représentée et correspondra à l'écart type de cette moyenne. Dans d'autres cas, les barres d'erreur ne sont pas représentées car elles sont inférieures à la taille du symbole utilisé. Nous avons évalué comment différentes conditions expérimentales permettent de contrôler l'épaisseur et l'indice de la résine. Pour des premières études, les valeurs d'indice seront données à une longueur d'onde modèle de 633 nm. Nous avons tout d'abord évalué comment le vieillissement du sol époxyde influence l'épaisseur et l'indice de réfraction. En effet, au cours du vieillissement, les propriétés rhéologiques du sol (viscosité, tension superficielle) peuvent évoluer et, en influençant son étalement par spin-coating, modifier l'épaisseur voire l'indice de la résine. Dans le cas d'un sol à 1,5M, la Figure IV.10 (gauche) montre que l'épaisseur n'évolue pas sur au moins trois semaines. Cette observation confirme la stabilité du sol déjà illustrée par les spectres IRTF de la Figure IV.3. La même observation peut être faite en ce qui concerne l'épaisseur obtenue pour un sol à 2M. Pour une concentration de 2,5M, l'épaisseur reste stable sur une durée plus courte d'environ deux semaines, ce qui suggère qu'à concentration plus élevée, le sol évolue plus rapidement dans le temps. Les valeurs d'indice illustrées sur la Figure IV.10 (droite) corroborent les données précédentes pour des concentrations de 1,5 et 2M, par contre aucune conclusion n'est possible pour une concentration de 2,5M car les valeurs d'indice sont plus dispersées.

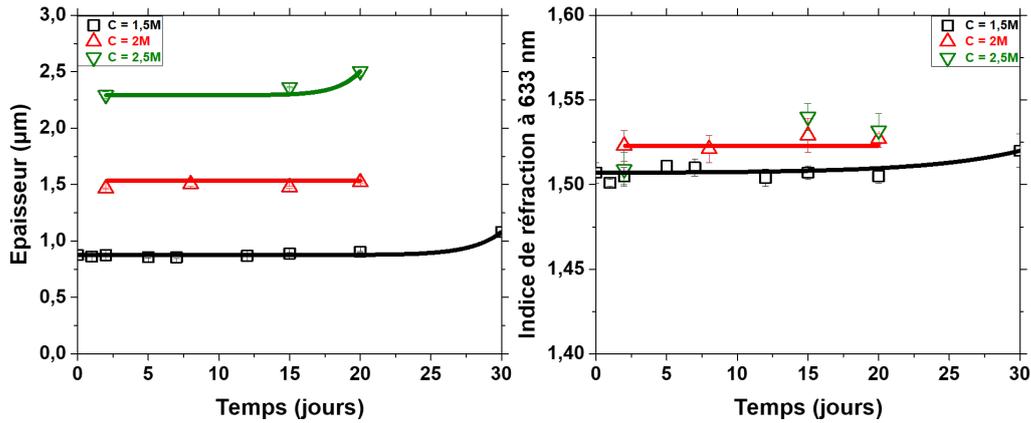


FIGURE IV.10 – Evolution de l'épaisseur (gauche) et de l'indice de réfraction à 633 nm (droite) des dépôts en fonction du temps de vieillissement et de la concentration du sol.

Comme mentionné précédemment, afin de faire varier l'épaisseur de la couche sol-gel, nous avons joué sur deux paramètres expérimentaux en augmentant la concentration du sol et/ou en utilisant une procédure de dépôt multicouche. Les mesures ellipsométriques nous montrent dans un premier temps une augmentation non linéaire de l'épaisseur en fonction de la concentration. Cette non-linéarité, représentée sur la Figure IV.11 (gauche), traduit probablement une modification rhéologique (viscosité, tension superficielle) du sol liée à une réactivité sol-gel accrue à plus forte concentration et influençant son étalement au cours de l'opération de dépôt. La dispersion maximale des valeurs d'épaisseur ne dépasse pas $\pm 7\%$. Cette faible dispersion tient compte à la fois des effets de volume déposé et de vieillissement du sol sur une durée allant jusqu'à 20 jours selon la concentration du sol. Ces mesures montrent ainsi que l'augmentation de la concentration du sol donne un accès contrôlé à une large gamme d'épaisseur comprise entre 260 nm pour une concentration de 0,5M et 2,5 µm pour une concentration de 2,5M.

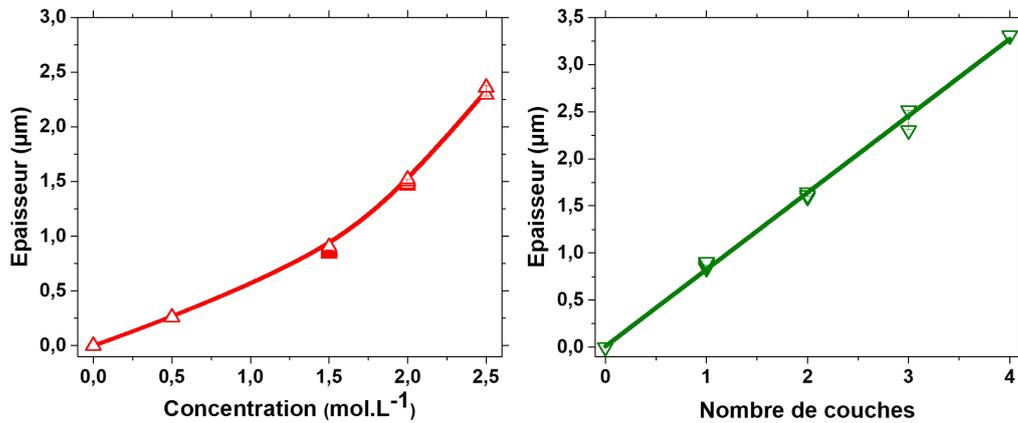


FIGURE IV.11 – Variations d'épaisseur de la résine époxyde en fonction de la concentration du sol EETMOS-TEOS pour des dépôts monocouches (gauche) et du nombre de monocouches déposées pour une concentration de 1,5M (droite). Les mesures ellipsométriques ont été effectuées sur des échantillons correspondant à différentes durées de vieillissement du sol et différents volumes déposés.

Concernant le dépôt multicouche, nous avons étudié des revêtements constitués de 1 à 4 monocouches. Les mesures ellipsométriques nous montrent une augmentation linéaire de l'épaisseur avec le nombre de couches déposées, avec un incrément d'épaisseur d'environ 820 nm, ce qui illustre une quantité de matière déposée constante pour chaque monocouche (Figure IV.11 droite). Ici encore, la dispersion en épaisseur, tenant compte à la fois des effets de volume déposé et de vieillissement du sol sur une durée allant jusqu'à 20 jours, ne dépasse pas $\pm 7\%$.

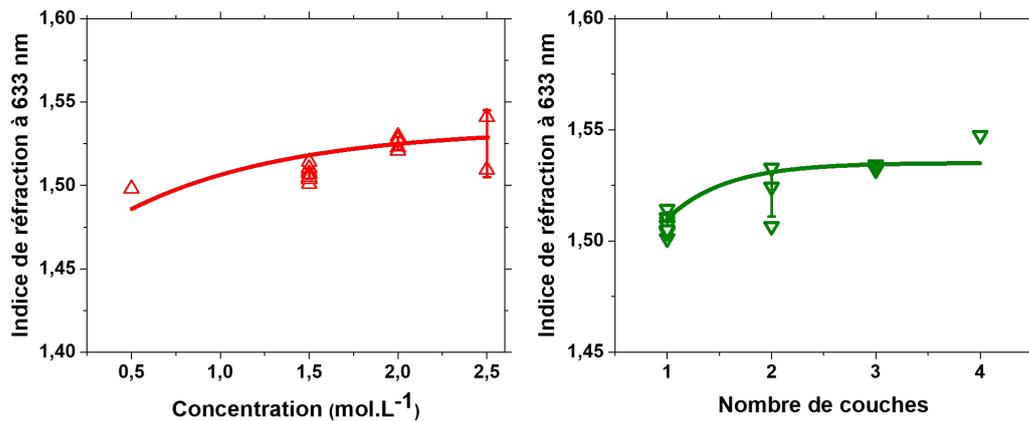


FIGURE IV.12 – Variations d'indice de réfraction à 633 nm de la résine époxyde en fonction de la concentration du sol EETMOS-TEOS pour des dépôts monocouches (gauche) et du nombre de monocouches déposées pour une concentration de 1,5M (droite). Les mesures ellipsométriques ont été effectuées sur des échantillons correspondant à différentes durées de vieillissement du sol et différents volumes déposés.

Les variations de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de la concentration du sol et du nombre de monocouches sont reportées dans la Figure IV.12, respectivement à gauche et à droite. Dans les deux cas, on observe que l'indice augmente avec la quantité de matière déposée, puis tend à saturer vers 1,53 – 1,54. La dispersion maximale d'indice, qui une fois encore rend compte de l'uniformité des échantillons et de la reproductibilité entre échantillons en liaison avec des effets de vieillissement du sol et du volume de sol déposé, est d'environ $\pm 0,02$. L'augmentation d'indice illustrée sur la Figure IV.12 peut en partie être expliquée de la façon suivante. Rappelons que la résine est affectée par des stries radiales se traduisant par des variations locales d'épaisseur, mais que l'amplitude de ces variations n'augmente pas significativement avec le nombre de monocouches déposées. Il est donc possible que la mesure d'indice soit pondérée par l'indice de la couche de surface affectée par les stries, laquelle serait considérée comme une couche composite solide/air et présenterait donc un indice faible. Cette pondération serait d'autant moins marquée que l'épaisseur totale de la résine augmente. Par ailleurs, les données de la Figure IV.12 montrent que l'indice augmente avec la quantité de matière déposée. Comme pour une même composition l'indice de réfraction augmente avec la densité du matériau, ces caractéristiques suggèrent que l'augmentation des paramètres expérimentaux (concentration du sol ou du nombre de monocouches déposées) favorise une certaine densification, c'est-à-dire une légère diminution du volume de la porosité de la couche époxyde. Il est également intéressant de représenter les variations d'indice en fonction de l'épaisseur de la résine. Cette nouvelle représentation, illustrée sur la Figure IV.13, indique que les conditions expérimentales testées dans ce travail donnent accès à une large gamme de couples épaisseur/indice qui permettront de déterminer la capacité de la résine époxyde à jouer le rôle de sous-couche de gaine. Le contrôle de ces valeurs dépend aussi du vieillissement du sol. Pour un vieillissement variable allant jusqu'à 20 jours (Figure IV.13, gauche), les valeurs d'indice fluctuent sur une gamme $\pm 0,02$, et cette dispersion ne permet pas de distinguer l'influence de la concentration du sol et du nombre de couches déposées. A l'inverse, lorsque la durée de vieillissement est fixée rigoureusement (ici 2 jours), la figure de droite montre que la dispersion en indice devient inférieure à $\pm 0,01$ et, dans ce cas, les couples épaisseur/indice peuvent être contrôlés beaucoup plus précisément en jouant sélectivement sur la concentration de sol ou le nombre de monocouches.

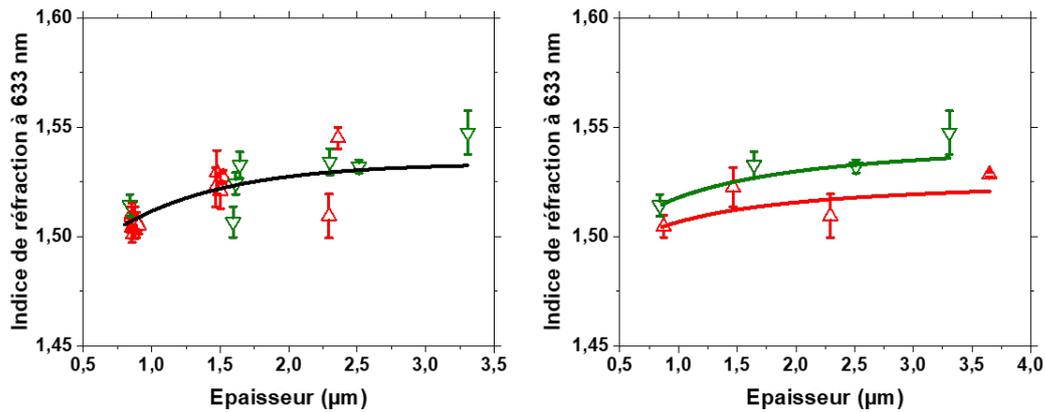


FIGURE IV.13 – Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de l'épaisseur, selon la concentration du sol (une monocouche déposée, symboles rouges) ou le nombre de monocouches (sol à 1,5M, symboles verts), pour un sol vieilli jusqu'à 20 jours (gauche) et pour un sol avec un vieillissement fixé à 2 jours (droite).

Rappelons que, si l'indice de réfraction a été initialement mesuré à la longueur d'onde modèle de 633 nm, la résine époxyde doit jouer le rôle de sous-couche supportant un guide canal dopé avec un fluorophore et devant guider la lumière aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission de ce dernier. Or, le fluorophore choisi pour la détection d'oxygène dissous est un complexe de ruthénium dont les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement de 460 nm et 610 nm. Comme illustré sur la Figure IV.14 pour une durée de vieillissement du sol fixée à 2 jours, les observations précédentes sont confirmées à ces deux longueurs d'onde d'intérêt. On observe tout d'abord que, à épaisseur constante, l'indice de réfraction augmente très légèrement lorsque la longueur d'onde diminue, ce qui illustre une courbe de dispersion d'indice faiblement marquée de la résine époxyde. Par ailleurs, cette nouvelle représentation confirme les variations d'indice avec l'épaisseur, avec la possibilité de contrôler finement la valeur d'indice (dispersion inférieure à $\pm 0,01$) en fonction de la concentration de sol ou du nombre de monocouches lorsque la durée de vieillissement est maintenue constante (ici, 2 jours). Dans la Figure IV.14, les données sont représentées en fonction du nombre de monocouche déposées, sachant que l'augmentation de la concentration du sol conduit à la même tendance. Ainsi, les données de la Figure IV.14 indiquent que l'indice de réfraction varie entre environ 1,51 et 1,57 selon la longueur d'onde considérée et selon les paramètres expérimentaux utilisés pour contrôler l'épaisseur de la résine.

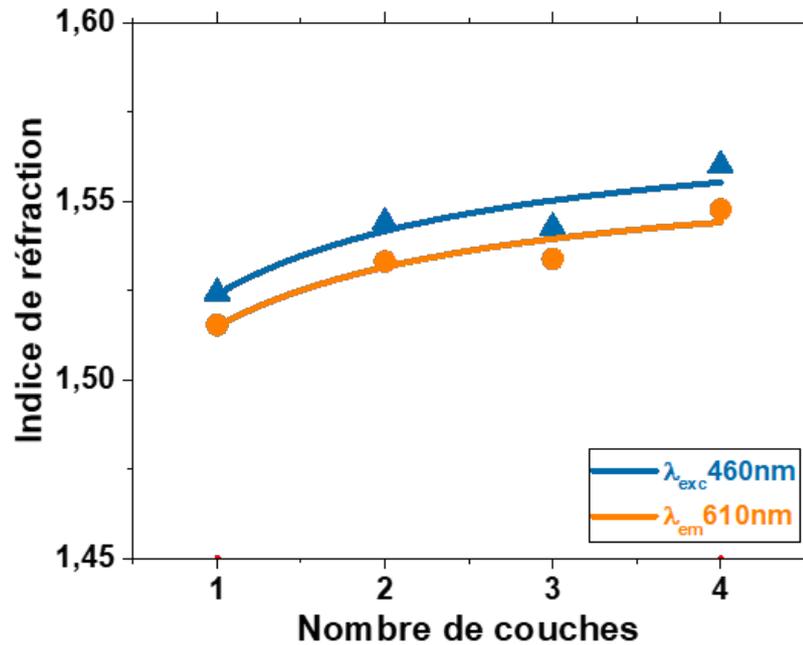


FIGURE IV.14 – Evolution de l'indice de réfraction aux deux longueurs d'onde d'intérêt (vs le fluorophore Rudpp) en fonction de l'épaisseur de la résine époxyde déposée à partir d'un sol de concentration 1,5M selon une procédure multicouche.

IV.2.3.2 Analyse par spectrométrie M-Lines

Afin de valider ces paramètres opto-géométriques, la spectrométrie M-Lines a également été utilisée. Cette technique détaillée dans le chapitre II est couramment utilisée pour caractériser des couches guidantes. Comme expliqué précédemment, pour réaliser une mesure de M-Lines, l'indice du substrat doit être inférieur à celui de la couche à étudier. Jusqu'à présent les couches de résine époxyde ont été déposées sur un substrat de silicium qui ne répond pas à ce critère. Pour cette mesure, nous avons donc étudié une résine déposée sur un substrat transparent à faible indice de réfraction. Le substrat utilisé est un verre borofloat® plus communément appelé BF33 qui possède un indice de réfraction de 1,47 pour une longueur d'onde de travail de 633 nm. L'échantillon mesuré a été élaboré à partir d'un sol de concentration 2M et d'un dépôt de deux monocouches. Le mode opératoire pour cette technique de caractérisation est expliqué en détail dans le chapitre II. Pour les deux polarisations TE et TM, trois lignes noires ont été observées, ainsi qu'une transition entre une zone claire et une zone sombre. Les trois lignes noires sont des M-Lines correspondant aux trois premiers modes guidés. La transition avec la zone sombre correspond au substrat. D'après l'équation II.28 du chapitre II et à partir de la mesure de l'angle

θ_L de chaque ligne noire on en déduit les indices effectifs répertoriés dans le Tableau IV.3.

TABLE IV.3 – Mesures des M-Lines d'une résine époxyde déposée à partir d'un sol de concentration 2M et de deux monocouches sur un substrat de verre BF33 – Mesures réalisées pour les deux modes de polarisation TE et TM.

Modes	n_{eff} à 633 nm
TE_0	1,5079
TE_1	1,4991
TE_2	1,4852
TM_0	1,5069
TM_1	1,4979
TM_2	1,4836
Substrat	1,4676

La précision de la mesure du goniomètre est de $\pm 0,01^\circ$. Afin de prendre en compte cette erreur, des calculs supplémentaires d'indices effectifs sont effectués en utilisant chaque angle mesuré incrémenté d'une erreur de $\pm 0,01^\circ$. A partir de chaque ensemble d'indices effectifs n_{eff-m} [n_{eff-0} , n_{eff-1} , n_{eff-2}], l'épaisseur et l'indice de réfraction sont estimés grâce à l'équation de dispersion (Eq. II.11 du chapitre II). Une moyenne et un écart type des résultats obtenus conduisent aux valeurs présentées dans le Tableau IV.4.

TABLE IV.4 – Mesures des M-Lines d'une résine époxyde déposée à partir d'un sol de concentration 2M et de deux monocouches sur un substrat de verre BF33 – Mesures réalisées pour les deux modes de polarisation TE et TM ($\lambda = 633$ nm).

Propriétés opto-géométriques	Mesures M-Lines	Mesures ellipsométriques
Épaisseur (μm)	$2,99 \pm 0,09$	$3,16 \pm 0,03$
Indice de réfraction (à 633 nm)	$1,510 \pm 0,001$	$1,533 \pm 0,004$

Ce tableau permet également de comparer ces valeurs d'épaisseur et d'indice de réfraction avec celles déterminées par ellipsométrie spectroscopique. Les deux méthodes conduisent à des résultats très légèrement différents. Pour rappel, les mesures d'ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées sur des substrats de silicium, contrairement à la caractérisation M-Lines qui nécessite un substrat de verre. Ainsi, les différences d'épaisseur et d'indice de réfraction pourraient en partie s'expliquer par une différence d'étalement lors du dépôt par spin-coating en fonction de la nature du substrat. Par ailleurs, dans le paragraphe IV.2.2, nous avons également constaté que les dépôts présentent une certaine inhomogénéité de surface liée à la présence de stries radiales. Il est possible que les reliefs occasionnés par ces stries ne soient pas pris en compte de la même

façon par les deux méthodes. Mais on peut globalement considérer que les mesures M-Lines confirment et valident les mesures par ellipsométrie spectroscopique.

IV.3 Conclusion

Nous avons pu déterminer dans ce chapitre que, suivant les paramètres expérimentaux utilisés, les propriétés opto-géométrique de la sous-couche de gaine peuvent être modulées entre 1,51 et 1,57 pour l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde utilisée, et sur une large gamme d'épaisseur allant de quelques centaines de nanomètre à 3 μm ou plus. Ces valeurs ont pu être validées par deux techniques de caractérisation (ellipsométrie spectroscopique et M-Lines). Malgré la présence de défauts sous la forme de stries radiales se traduisant par des reliefs de l'ordre de la centaine de nanomètre, cette couche présente des propriétés compatibles avec son utilisation comme sous-couche de gaine destinée à supporter un guide d'onde. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier les propriétés opto-géométrique de la couche guidante et, en fonction de ces propriétés, des simulations seront présentées au chapitre VI afin de sélectionner l'épaisseur de la couche époxyde qui sera utilisée comme sous-couche de gaine garantissant un guidage lumineux optimal.

Références

- [1] S. Briche, D. Riassetto, C. Gastaldin, C. C. Lamarle, O. Della, D. Jamon, E. Pernot, M. Labeau, G. Ravel, and M. Langlet. Sol-gel processing and UVA patterning of epoxy-based hybrid organic-inorganic thin films. *Journal of Materials Science*, 43(17):5809–5022, jul 2008.
- [2] J. V. Crivello. Advanced curing technologies using photo- and electron beam induced cationic polymerization. *Radiat. Phys. Chem*, 63(1):21 – 27, jan 2002.
- [3] G. Brusatin, G. D. Giustina, F. Romanato, and M. Guglielmi. Design of hybrid sol-gel films for direct x-ray and electron beam nanopatterning. *Nanotechnology*, 19(17):175306, mar 2008.
- [4] N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley. COMPOUNDS CONTAINING BORON, SILICON, PHOSPHORUS, SULFUR, OR HALOGEN. In *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy (Third Edition)*, chapter 12, pages 355–385. Academic Press, 1990.
- [5] J. R. Durig and K. L. Hellams. Low-Frequency Vibrations of Some Organotrichlorosilanes. *Applied Spectroscopy*, 22(3):153–160, may 1968.
- [6] K.H. Wu, C.M. Chao, C.J. Yang, and T.C. Chang. Synthesis and characterization of polydimethylsiloxane-cured organically modified silicate hybrid coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12):2917 – 2923, dec 2006.
- [7] P. A. Brooksby and W. R. Fawcett. Infrared (attenuated total reflection) study of propylene carbonate solutions containing lithium and sodium perchlorate. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 64(2):372 – 382, may 2006.
- [8] X. D. Min, X. Orignac, and R. M. Almeida. Striation-Free, Spin-Coated Sol-Gel Optical Films. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(8):2254–2256, aug 1995.
- [9] B. K. Daniels, C. R. Szmanda, M. K. Templeton, and P. Trefonas III. Surface Tension Effects In Microlithography - Striations. In C. Grant Willson, editor, *Advances in Resist Technology and Processing III*, volume 0631, pages 192 – 201. International Society for Optics and Photonics, jul 1986.
- [10] D. P. Birnie III. Rational solvent selection strategies to combat striation formation during spin coating of thin films. *Journal of Materials Research*, 16(4):1145–1154, apr 2001.
- [11] D. P. Birnie III. A Model for Drying Control Cosolvent Selection for Spin-Coating Uniformity: The Thin Film Limit. *Langmuir*, 29(29):9072–9078, jun 2013.
- [12] H. Kozuka, M. Aparicio, and A. Jitianu. *Radiative Striations in Spin-Coating Films*, pages 1–19. Springer International Publishing, jan 2017.

Chapitre V

Étude d'une couche guidante photogravable à base de résine TiBzAc

Sommaire

V.1	Formulation et procédure de dépôt par voie sol-gel	103
V.1.1	Formulation sol-gel	103
V.1.2	Procédure de dépôt et traitements	104
V.2	Caractérisations de la couche guidante	104
V.2.1	Spectrométrie IRTF	105
V.2.2	Topographie de surface et uniformité des échantillons	107
V.2.3	Influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques	108
V.2.4	Analyse optique par spectrophotométrie	110
V.2.5	Spectrométrie de fluorescence	113
V.3	Études en milieu tampon	115
V.3.1	Stabilité du signal de fluorescence	115
V.3.2	Pré-stabilisation à 37°C	118
V.3.3	Optimisation du protocole	120
V.3.4	Considérations sur l'hydrophobie de surface	121
V.4	Conclusion	122
	Références	123

Dans le chapitre précédent nous avons étudié les propriétés opto-géométriques de la sous-couche de gaine. Ce chapitre sera consacré à l'étude de la couche destinée à produire le guide canal. Afin de réaliser les caractérisations nécessaires, cette étude a été menée sur des couches pleine plaque (sans photogravure). Pour l'élaboration de cette couche guidante nous avons utilisé les propriétés d'une résine tout inorganique photosensible sous UVA (TiBzAc), dont les avantages sont décrits dans le chapitre III. Comme dans le chapitre précédent, nous allons dans un premier temps décrire en détail la formulation par voie sol-gel de cette résine, puis la procédure de dépôt et les différents traitements utilisés afin de stabiliser cette couche. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée aux techniques de caractérisation qui permettront de décrire les propriétés de cette résine. Enfin, cette couche guidante étant destinée à encapsuler le fluorophore Rudpp sensible à l'oxygène, des premières études de fluorescence en mode non guidé ont été menées afin de prouver la compatibilité de cette matrice d'encapsulation avec la détection de variations d'oxygène et un protocole de mesure en milieu tampon a tout particulièrement été étudié.

V.1 Formulation et procédure de dépôt par voie sol-gel

V.1.1 Formulation sol-gel

Le protocole décrit ci-après reprend des études réalisées au LMGP il y a quelques années et portant sur l'élaboration et la mise en forme de couches minces à base d'alcoxyde de titane (TiO_2) par voie sol-gel [1]. La formulation du sol est divisée en trois étapes. La première consiste à élaborer un sol (S1) à base d'alcoxyde de titane (tétraisopropyl orthotitanate, TIPT) complexé avec un ligand photosensible qui permettra la photogravure sélective sous UVA du guide d'onde canal. Comme nous l'avons vu au chapitre III, le TIPT est un alcoxyde très réactif par voie sol-gel en raison de la présence de quatre groupements alcoxy électronégatifs qui confèrent à l'atome métallique un fort pouvoir nucléophile. La complexation va conduire à leur substitution partielle par un composé chélatant, ici le 1-phenylbutane-1,3-dione (BzAc). Ce groupement est une β -dicétone possédant deux doubles liaisons $\text{C}=\text{O}$ (électrophiles) liées à un groupement phényle. La réaction du BzAc avec le TIPT en présence de méthanol (TIPT/BzAc/MeOH : 1/0,9/20,3 et concentration en TIPT de 0,8M) favorise la substitution des groupements alcoxy par le ligand β -dicétonate *via* ses deux atomes d'oxygène et forme ainsi un cycle chélate [2]. Dans notre cas, la photosensibilité du complexe TiBzAc obtenu nous permettra également après dépôt par spin-coating et insolation sous UVA (365 nm) d'induire une décomposition photolytique du groupement chélatant conduisant à des espèces chimiquement stables (carboxylates, carbonates). La résine TiBzAc se comporte ainsi comme une résine négative pour laquelle les zones insolées sont stabilisées chimiquement par une procédure lithographique en une seule étape

insolation/développement et les zones non insolées peuvent être éliminées par un simple lavage en milieu alcool (ici éthanol). En parallèle, un autre sol (S2) est également élaboré à partir du TIPT, mais cette fois-ci ce dernier sera simplement pré-hydrolysé en milieu acide (HCl 37%, pH=1,27 ; ratio molaire H₂O/TIPT= 0,82 ; concentration en TIPT dans le butanol de 0,4M) et servira à former un réseau inorganique Ti-O-Ti. Ce sol est mûri pendant 48H à température ambiante et, au cours d'une troisième étape, il est ensuite mélangé au sol S1 afin d'obtenir une concentration finale en TIPT de 0,5M. Le sol ainsi obtenu sera nommé par la suite sol TiBzAc.

Le dopage de la couche guidante a été réalisé à partir d'une solution stock du fluorophore Rudpp. La solution stock est préparée dans l'éthanol absolue à 2,5 mg/mL, soit [Rudpp]=12,5 mM. Cette solution est ensuite mélangée en volume variable dans un volume fixé de sol TiBzAc afin de faire varier la concentration en fluorophore dans la solution entre 0,2 et 3mM.

V.1.2 Procédure de dépôt et traitements

Comme la sous-couche de gaine, la couche guidante est déposée par spin-coating (vitesse 3000 rpm.s⁻¹) à partir du sol TiBzAc. Ce nouveau dépôt est également stabilisé à l'aide des étapes lithographique décrites dans le chapitre précédent. Les durées des pré- et post-traitements à 110°C sont dans ce cas respectivement de 10 et 8 min et, au cours des expériences décrites dans ce qui suit, la durée de l'étape d'insolation a été initialement fixée à 40 min. Rappelons que cette étape d'insolation a pour but la photogravure du guide canal à l'aide d'un masque approprié et, à terme, la création de réseaux de diffraction. Toutefois, dans ce qui suit, les études ont été réalisées sur des couches pleine plaque, i.e. sans utiliser de masque lors de l'insolation, afin de réaliser différentes caractérisations.

V.2 Caractérisations de la couche guidante

Les effets des différents traitements thermiques (pré et post-traitement) et de l'exposition aux UVA de cette résine ont été suivis par spectrométrie IRTF. La topographie de surface et l'uniformité des échantillons ont été caractérisées par microscopie optique et AFM. L'influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques (épaisseur et indice de réfraction) a été caractérisée par ellipsométrie spectroscopique. L'influence du fluorophore sur les propriétés optiques a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre. Enfin, la spectroscopie de fluorescence a été utilisée afin de valider la bonne encapsulation du fluorophore en vue de réaliser

in-fine des mesures d'oxygène dissous en mode guidé. Pour ces premières études, les spectres de fluorescence ont été mesurés dans une solution tampon à $\text{pH} = 7,4$.

V.2.1 Spectrométrie IRTF

La Figure V.1 représente le spectre typique d'une couche mince déposée à partir du sol TiBzAc. Ce spectre montre que les bandes d'absorption d'intérêt apparaissent dans trois régions spectrales situées entre 2000 et 200 cm^{-1} . Les bandes observées dans ces trois régions spectrales sont résumées dans le Tableau V.1.

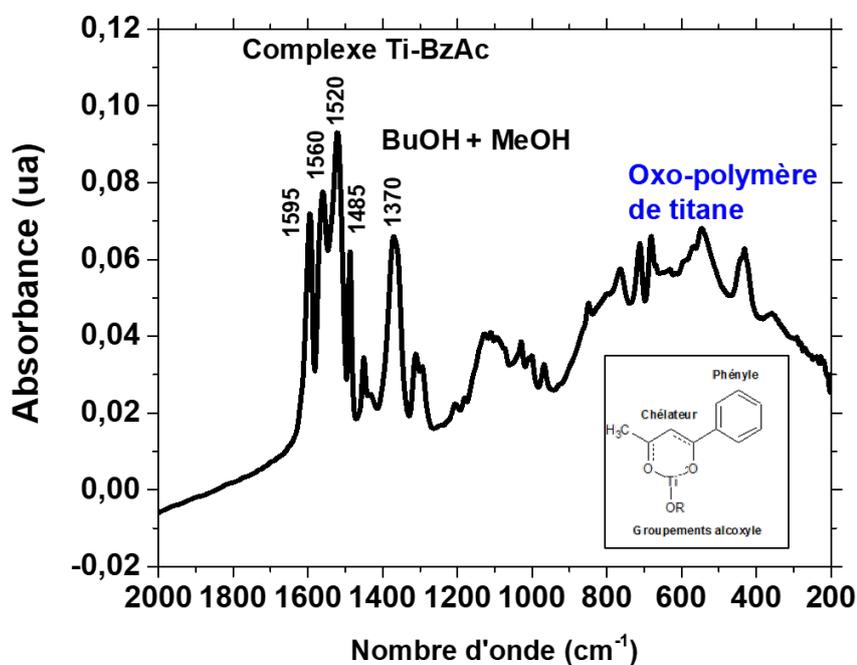


FIGURE V.1 – Spectre Infrarouge d'une couche déposée à partir d'un sol TiBzAc. En insert, la structure chimique du complexe TiBzAc formé.

TABLE V.1 – Principales bandes d'absorptions caractéristiques du système TiBzAc. Avec ν et δ respectivement les modes de vibration d'allongement et de déformation [3, 4].

Zone spectrale (cm^{-1})	Vibrations caractéristiques
1595	$\nu(C-O)$ du BzAc
1560	du groupement phényle
1520	$\nu(C-C)$ du BzAc
1485	du groupement phényle
1450	$\delta_{as}(CH_3)$ des différents solvants
1433	$\delta_s(CH_2)$ du BuOH
1370	$\delta_s(CH_3)$ du BuOH + groupements isopropoxyde
Large bande entre 1117 et 1071	$\nu(C-O)$ des différents solvants
1030	$\nu(C-O)$ du MeOH
800-400	Oxo-polymère de titane

La première région d'intérêt se situe entre 1600 et 1480 cm^{-1} et représente essentiellement les bandes de vibration du complexe TiBzAc [3]. Les bandes relatives au cycle chélate sont observées à 1595 et 1520 cm^{-1} , alors que celles du groupement phényle se situent à 1560 et 1485 cm^{-1} . Des traces de solvant ou des groupements alcoxy du TIPT n'ayant pas réagi peuvent être encore présentes dans cette région notamment entre 1450 et 1300 cm^{-1} . La seconde région située entre 1450 et 900 cm^{-1} représente les bandes relatives à la présence des différents solvants utilisés pour la synthèse (butanol et méthanol). La dernière région d'intérêt située entre 800 et 400 cm^{-1} illustre le développement d'un oxo-polymère de titane dû à la réaction sol-gel et conduisant à la formation de liaisons Ti-O et Ti-O-Ti (réseau inorganique) [4]. Comme expliqué précédemment, le sol S1 constitué de TIPT et de BzAc est très peu réactif, donc ces bandes proviennent essentiellement du sol S2 beaucoup plus réactif. De plus, cette dernière zone spectrale incorpore des traces d'espèces organiques incluant celles du chélate. Cette dernière espèce, soluble en milieu alcoolique, permettra après dépôt, stabilisation thermique et insolation sélective sous UVA, de laver les zones non insolées. La Figure V.2 (gauche) représente le spectre IR d'une couche mince TiBzAc au cours des différentes étapes lithographique (pré-traitement, insolation et post-traitement). Pour mieux analyser les évolutions spectrales, les spectres différentiels obtenus entre chaque étape sont également représentés sur la Figure V.2 (droite).

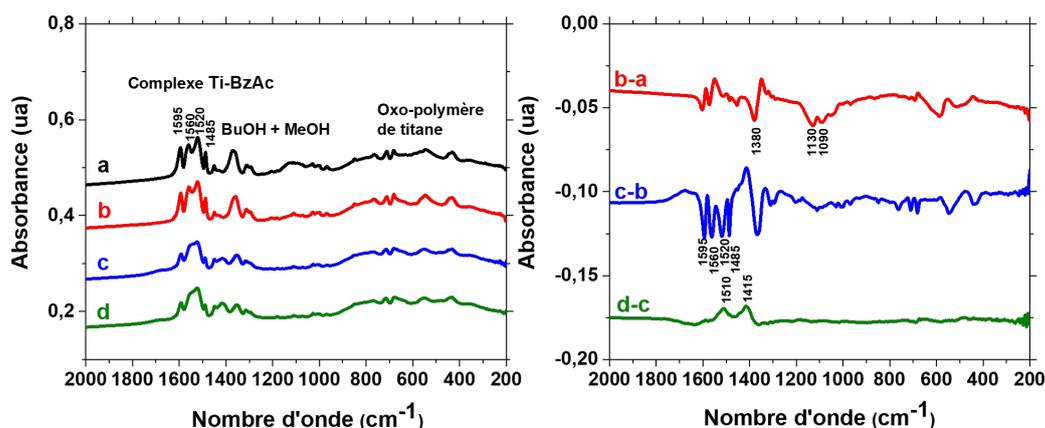


FIGURE V.2 – Gauche : spectres IR d'une couche mince déposée à partir d'un sol TiBzAc au cours des différentes étapes de la procédure lithographique : résine brute (a), pré-traitement (b), insolation (c) et post-traitement (d) ; Droite : spectres différentiels issus de ces différentes étapes.

Après un traitement à 110°C pendant 10 min (Figure V.2 droite b-a) nous observons des bandes négatives à 1380, 1130 et 1090 cm^{-1} qui correspondent à l'évaporation des solvants résiduels. Ces bandes négatives sont encore présentes après la phase d'insolation puis leur absence après l'étape de post-traitement à 110°C nous permet de conclure sur l'élimination totale des solvants. Les étapes de prétraitement thermique (Figure V.2 droite b-a) et d'exposition aux UVA (Figure V.2 droite c-b) conduisent également à l'alternance de nombreuses bandes négatives et positives entre 1600 et 1300 cm^{-1} . Les bandes négatives à 1595 et 1520 cm^{-1} illustrent une décomposition partielle du cycle chélate (ouverture du cycle) induite par l'exposition aux UVA pendant 40 min. Cette décomposition est également accompagnée par des bandes négatives provenant du groupement phényle à 1560 et 1485 cm^{-1} . Pour s'assurer de la bonne stabilité des couches, les dépôts sont ensuite traités à 110°C pendant 8 min (Figure V.2 droite d-c). Cette étape conduit à l'apparition de deux bandes positives à 1510 et 1415 cm^{-1} qui correspondent à la formation d'espèces non solubles dans l'éthanol de type carboxylate ou carbonate de titane issues de la décomposition du complexe TiBzAc. Ces espèces sont déjà en partie produites au cours de l'insolation UVA mais les bandes correspondantes ne sont pas aisément discernables car superposées aux bandes négatives décrites précédemment.

V.2.2 Topographie de surface et uniformité des échantillons

La Figure V.3 illustre la topographie de surface et l'uniformité des couches TiBzAc. Le cliché optique représenté sur la Figure V.3a montre un dépôt homogène (uniformité de la couleur

d'interférence observée). Par ailleurs, l'analyse par AFM (Figure V.3b) et le profil de rugosité correspondant (Figure V.3c) nous permettent de déduire une rugosité moyenne de surface (RMS) extrêmement faible de 0,3 nm. Cette faible rugosité de surface est compatible avec une qualité optique (absence de pertes optiques par diffusion), se prêtant à la réalisation de structures photogravables pour des applications guide d'onde.

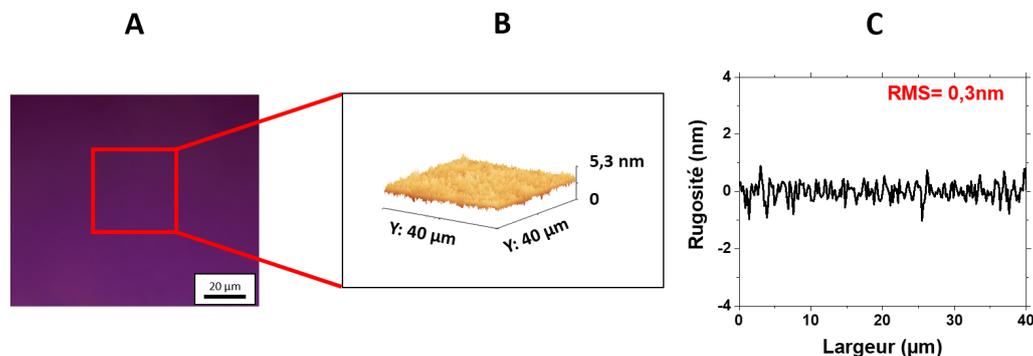


FIGURE V.3 – Illustration de la topographie de surface d'une couche pleine plaque élaborée à partir d'un sol TiBzAc à 0,5M et suivant la procédure prétraitement/insolation/post-traitement décrite en V.1.2 : photographie microscopique d'un dépôt pleine plaque (A) ; image AFM (B) et profil de rugosité correspondant (C).

V.2.3 Influence des conditions expérimentales sur les propriétés opto-géométriques

Outre la qualité optique de la couche guidante, ses propriétés opto-géométrique doivent répondre à deux critères essentiels afin de garantir un guidage lumineux efficace : i/ un indice de réfraction largement supérieur à celui de la sous-couche, et ii/ une épaisseur suffisamment élevée. Ces propriétés ont de nouveau été mesurées par ellipsométrie spectroscopique pour des résines TiBzAc dopées ou non avec le fluorophore Rudpp, ceci en optimisant le fit des données spectroscopiques avec un modèle théorique (Cauchy) adapté à des couches minces transparentes de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur. Les données correspondent à une moyenne sur quatre points de mesures réalisées dans différentes zones des échantillons. Dans cette étude, nous nous sommes concentrés sur des revêtements TiBzAc monocouche. En effet une procédure de dépôt multicouche n'est pas envisageable ici car elle nécessite de stabiliser chimiquement chaque monocouche avant le dépôt de la monocouche suivante et cette stabilisation est incompatible avec le principe de photogravure de notre résine TiBzAc. Pour une concentration de fluorophore Rudpp en solution variant de 0 à 3 mM, les mesures ellipsométriques montrent tout d'abord que l'épaisseur de la résine TiBzAc diminue de 260 à 190 nm (Figure V.4). Cette diminution est liée à notre protocole expérimental. En effet, l'augmentation du taux de dopage revient à

diluer le sol TiBzAc dans un volume plus important de solution stock contenant le fluorophore, et la concentration plus faible d'alcoxyde de titane dans le sol conduit donc à une réduction de la quantité de matière déposée. La Figure V.4 illustre par ailleurs que, lorsque la concentration en fluorophore Rudpp augmente de 0 à 3mM, l'indice de réfraction de la résine TiBzAc dopée augmente de 1,84 à 1,855 à $\lambda_{exc} = 460$ nm et de 1,77 à 1,805 à $\lambda_{em} = 610$ nm. Comme indiqué dans le chapitre précédent, l'indice de réfraction augmente avec la densité de la couche, et la tendance illustrée dans la Figure V.4 traduit ainsi une augmentation de la densité avec le taux de dopage en raison de la masse atomique élevée du ruthénium. Comparée à la résine époxyde, on observe également une plus grande différence entre les valeurs d'indice à 460 et 610 nm pour la résine TiBzAc, ce qui illustre une courbe de dispersion d'indice bien plus marquée dans le cas d'échantillons à base de métaux de transition tels que le titane. Dans tous les cas, l'indice de la couche guidante est nettement supérieur à celui de la sous-couche époxyde, ce qui répond à nos objectifs.

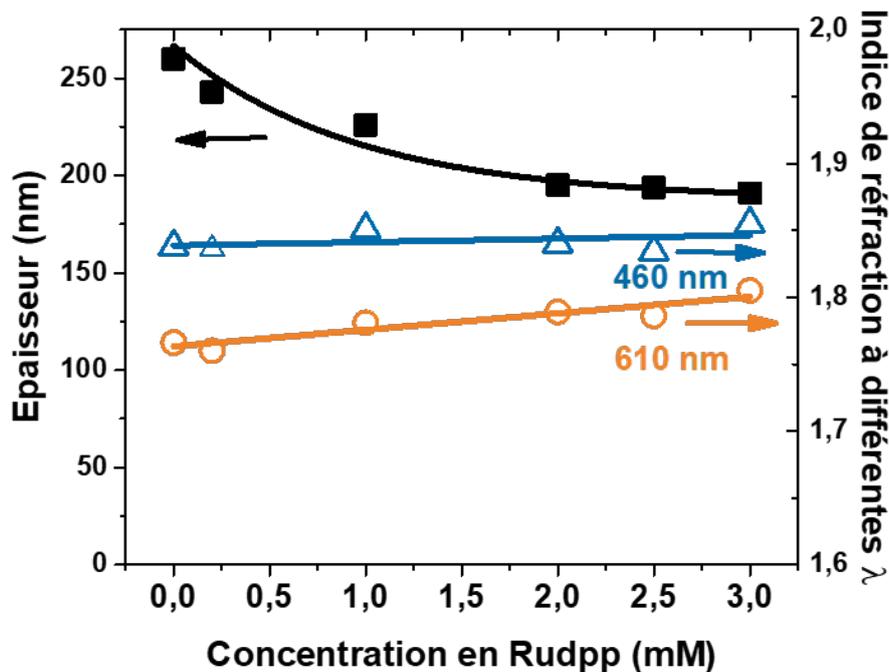


FIGURE V.4 – Évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la résine TiBzAc aux deux longueurs d'onde d'intérêts (vs le fluorophore Rudpp) en fonction de la concentration en fluorophore.

Nous avons également étudié les valeurs d'indice et d'épaisseur de la résine TiBzAc au cours du vieillissement du sol. L'épaisseur dépendant du taux de dopage et l'indice dépendant à la fois du taux de dopage et de la longueur d'onde, ces données sont illustrées dans la Figure V.5 pour un sol non dopé et pour des valeurs d'indice mesurées à la longueur d'onde modèle de 633 nm. Cette figure montre que les propriétés opto-géométriques de la résine TiBzAc demeurent stables

au cours du vieillissement du sol, ce qui confirme les études antérieures du LMGP montrant qu'un même sol TiBzAc peut être utilisé sur le long terme dans des conditions de dépôt reproductibles [1]. La Figure V.5 permet également de quantifier la reproductibilité des valeurs d'épaisseur et d'indice de la résine TiBzAc. Quels que soient les effets du vieillissement du sol, cette figure illustre une épaisseur moyenne de $265 \text{ nm} \pm 6\%$ et un indice moyen à 633 nm de $1,75 \pm 0,01$. Cette dispersion expérimentale a également été confirmée pour des résines TiBzAc dopées avec le fluorophore Rudpp (non illustré ici), et elle apparaît comparable à celle mise en évidence pour des résines époxydes.

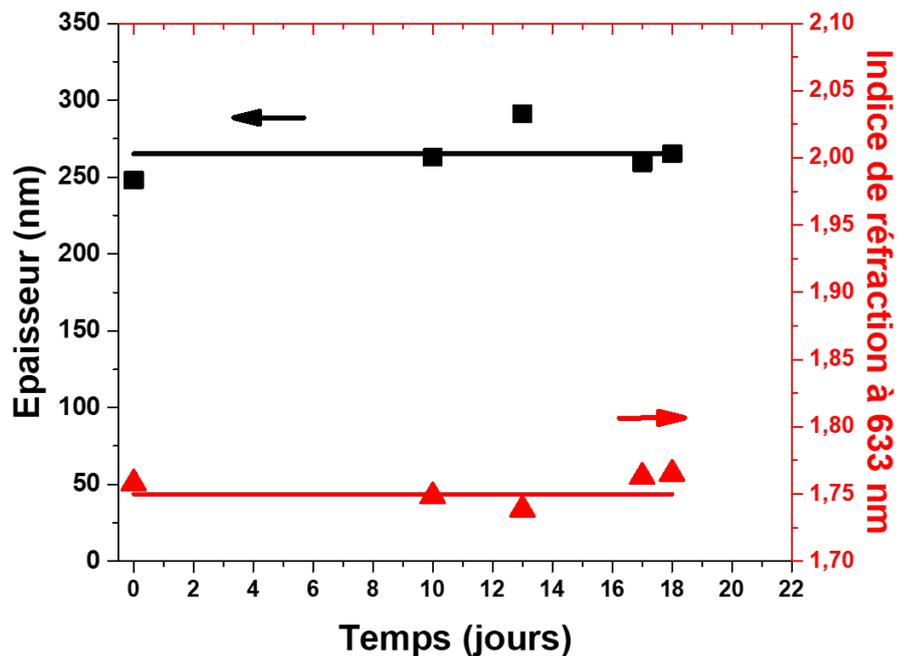


FIGURE V.5 – Évolution en fonction du temps de vieillissement du sol de l'épaisseur (noir) et de l'indice de réfraction à 633 nm (rouge) de la résine TiBzAc.

V.2.4 Analyse optique par spectrophotométrie

Un critère essentiel à prendre en compte pour les applications en optique guidée repose sur la minimisation des pertes optiques dans la plage de longueurs d'onde de travail. Nous avons dans un premier temps analysé les propriétés optiques de la couche guidante sans fluorophore. La Figure V.6 illustre les spectres de transmission UV/visible d'une couche mince de TiBzAc déposée sur un substrat de verre traité thermiquement à 110°C avec ou sans exposition ultérieure aux UVA. Pour une couche mince uniquement traitée à 110°C (Figure V.6b), d'importantes pertes de

transmission sont observées en dessous de 400 nm. Ces pertes sont dues à l'absorption du xérogel de titane, qui absorbe de manière intrinsèque la lumière dans la plage spectrale des UVA, et au complexe TiBzAc, qui absorbe principalement la lumière autour de 360 nm en raison des transitions $\pi - \pi^*$ du groupement BzAc lors de la formation des liaisons chélate [5]. Dans le domaine du visible, les fluctuations de transmission sont dues à des phénomènes d'interférences résultant de réflexions multiples aux interfaces couche-air et couche-substrat. Les minima de transmission correspondent aux réflexions dues à l'indice de réfraction élevé de la couche TiBzAc (1,75 à 633 nm) par rapport à celui du substrat de verre (1,47). Les maxima de transmission correspondent aux longueurs d'onde où les interférences aux interfaces substrat-couche-air ne perturbent pas le spectre de transmission. Pour ces longueurs d'onde, le fait que le niveau de transmission de la couche sur le substrat de verre corresponde étroitement à celui du substrat nu (Figure V.6a) montre que la couche de TiBzAc ne présente aucune perte optique (diffusion, absorption) ce qui confirme une excellente qualité optique compatible avec des objectifs de guidage lumineux. La Figure V.6c montre le spectre de transmission d'une couche de TiBzAc traitée thermiquement à 110°C et exposée ensuite aux UVA. Dans le domaine spectral des UVA, une augmentation du niveau de transmission vers 360 nm, i.e une réduction de l'absorption, illustre la décomposition photolytique du complexe TiBzAc. Cependant, le minimum de transmission présent vers 360 nm indique que le complexe est toujours partiellement présent après insolation. Cette observation est en accord avec des travaux antérieurs à cette thèse, montrant que la décomposition du complexe induite par l'insolation sous UVA n'est pas totale, mais qu'une décomposition partielle est suffisante pour conduire à des contrastes de solubilité efficaces entre les zones insolées et les zones non insolées [1]. Dans le domaine du visible, on observe de légères modifications du spectre qui peuvent être liées à une évolution de l'épaisseur et/ou de l'indice de la couche TiBzAc due à l'insolation et décalant les minima et maxima de transmission vers les plus courtes longueurs d'onde. Mais la très bonne concordance de la transmission avec celle du substrat nu à partir à 700 nm ou plus montre que la qualité optique n'a pas été altérée par l'insolation.

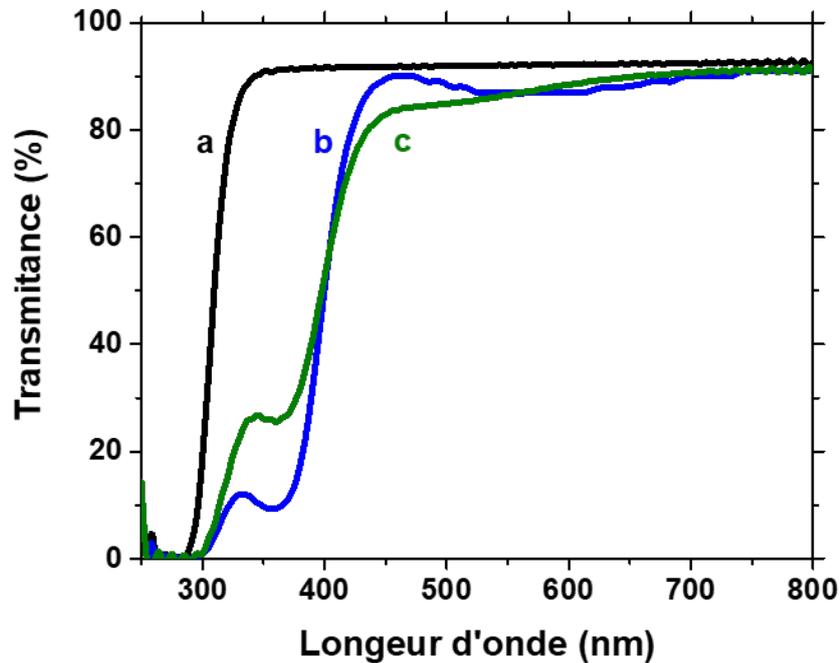


FIGURE V.6 – Spectres de transmission UV/visible d'un substrat de verre nu (a), d'une couche mince de TiBzAc après un pré-traitement à 110°C (b), et ensuite exposée aux UVA (c).

Afin d'étudier l'influence du fluorophore Rudpp dans la gamme du visible, le spectre d'absorption d'une couche dopée avec ce fluorophore a été comparé à celui d'une couche non dopée (voir Figure V.7 gauche). Etant donné que le fluorophore Rudpp absorbe fortement vers 460 nm (longueur d'onde d'excitation) et va émettre à 610 nm (longueur d'onde d'émission), il est intéressant de se focaliser essentiellement sur ce qui se passe dans la gamme spectrale entre 400 et 700 nm. Dans cette gamme de longueur d'onde, on observe essentiellement une bande d'absorption centrée vers 460 nm due à l'absorption par le ruthénium. Le spectre différentiel issu de ces spectres d'absorption (Figure V.7 droite) permet de s'affranchir de la contribution de la couche TiBzAc et d'observer seulement l'influence du fluorophore, confirmant ainsi une large bande d'absorption centrée autour de 460 nm. Par ailleurs, le fait que le niveau d'absorbance soit nul dans ce spectre différentiel aux alentours de 610 nm démontre l'absence d'absorption par le fluorophore à sa longueur d'onde d'émission, ce qui confirme une nouvelle fois que la résine dopée est compatible avec des critères de guidage lumineux à cette longueur d'onde. En revanche, il sera nécessaire par la suite de réduire la teneur en fluorophore pour minimiser les pertes par absorption et ainsi optimiser le guidage du signal d'excitation à 460 nm.

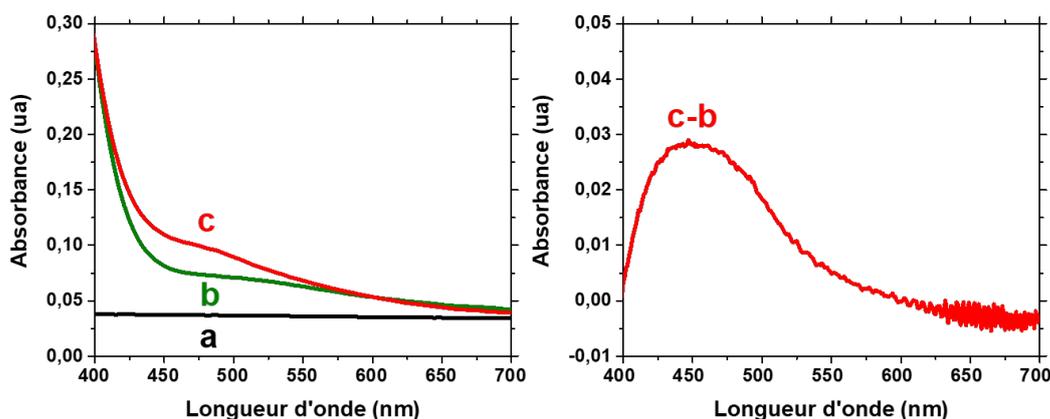


FIGURE V.7 – Gauche : spectres d'absorption UV/visible d'un substrat de verre nu (a), d'une couche mince de TiBzAc après un pré-traitement à 110°C et ensuite exposée aux UVA sans fluorophore Rudpp (b) et avec fluorophore Rudpp (c) ; Droite : spectre différentiel issu des spectres d'absorption et montrant l'influence intrinsèque du fluorophore.

V.2.5 Spectrométrie de fluorescence

En utilisant le spectromètre représenté sur la Figure I.5 des mesures par spectrométrie de fluorescence ont été réalisées sur la résine TiBzAc en couche mince dopée avec le fluorophore. Pour ces mesures, l'échantillon a été introduit dans un puits et immergé dans une solution tampon (solution aqueuse préparée à partir d'un mélange de KH_2PO_4 + Na_2HPO_4 , volume fixé à 5 mL) dont le pH est de 7,4. Dans un premier temps, une large gamme de concentration en fluorophore Rudpp en solution a été testée entre 0,2 et 3mM. La Figure V.8 illustre, dans le cas d'un échantillon dopé à partir d'une concentration de Rudpp en solution de 1mM, le spectre d'excitation (gauche) obtenu en fixant la longueur d'onde d'émission à la valeur théorique du fluorophore (610 nm) et le spectre d'émission (droite) obtenu en fixant la longueur d'onde d'excitation à la valeur théorique du fluorophore (460 nm). On observe des larges bandes d'excitation et d'émission centrées respectivement autour de 450-490 nm et 600-650 nm. Des spectres similaires ont été obtenus pour les autres concentrations de fluorophore Rudpp étudiées. Ces bandes d'excitation et d'émission sont légèrement élargies et décalées vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux valeurs théoriques. De telles caractéristiques ont déjà été rapportées dans divers types de matrices et sont associées à l'environnement local du fluorophore [6–8]. Ces décalages étant toutefois relativement faibles, nous avons fait le choix pour la suite d'étudier les intensités d'émission à 610 nm en excitant les échantillons à 460 nm.

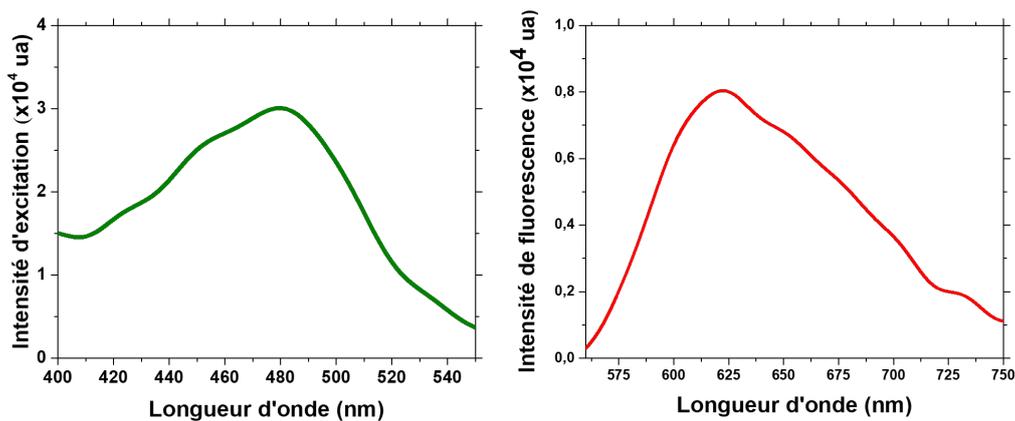


FIGURE V.8 – Spectre d'excitation pour une longueur d'onde d'émission fixée à 610 nm (gauche) et spectre d'émission pour une longueur d'onde d'excitation fixée à 460 nm (droite) du fluorophore Rudpp encapsulé dans une couche TiBzAc pour une concentration en fluorophore de 1mM.

La Figure V.9 illustre les variations typiques d'intensité de fluorescence dans l'air ou en milieu tampon en fonction de la concentration en fluorophore. Il faut tout d'abord noter que l'on n'observe pas de tendances continues, mais plutôt des oscillations (courbes en pointillé) s'établissant autour de tendances moyennes (courbes en trait plein). Ces oscillations sont attribuées à des effets d'interférences, dues aux réflexions multiples aux interfaces film / substrat et film / milieu externe (air ou eau), et se traduisant par l'alternance d'interférences constructives (maxima locaux d'intensité de fluorescence) et destructives (minima locaux d'intensité). Ces interférences dépendent de l'épaisseur optique (produit de l'épaisseur par l'indice de réfraction) du film, or on a vu que l'épaisseur et l'indice de la résine TiBzAc évoluent significativement avec le taux de dopage. On note également que ces oscillations sont moins marquées en présence d'eau qu'en présence d'air, ce qui découle du fait que l'indice de réfraction de l'eau (1,33) étant supérieur à celui de l'air (1,00), la plus faible différence d'indice entre le film et l'eau réduit les réflexions à l'interface film / eau. Dans ce qui suit, on ne s'intéresse qu'aux tendances moyennes illustrées par des traits pleins dans la Figure V.9. Globalement, on observe une augmentation logique de l'intensité avec le taux de dopage jusqu'à une concentration de 2mM, valeur au-delà de laquelle l'intensité tend à saturer. Cette saturation est attribuée à des phénomènes parasites (effets d'auto-extinction de la fluorescence ou de filtrage interne) se produisant lorsque la concentration de fluorophore dans la matrice d'encapsulation dépasse un certain seuil [9]. On observe une tendance identique lorsque les mesures sont réalisées dans l'air ou en milieu tampon. Par contre, les intensités mesurées à l'air sont beaucoup plus faibles que celles mesurées en milieu tampon. Ce résultat est logique puisque la concentration en oxygène dans l'air étant environ 30 fois supérieure à la concentration en oxygène dans l'eau (à température ambiante, cette concentration est d'environ 275 ppm dans l'air et la limite de solubilité de l'oxygène dans l'eau est d'environ 9 ppm), cette plus forte teneur en oxygène va favoriser l'extinction du signal émis par

le fluorophore Rudpp. Ce résultat est essentiel car il démontre que notre matrice TiBzAc ne nuit pas à la fluorescence du fluorophore Rudpp et n'écrante pas les interactions de ce fluorophore avec l'oxygène environnant.

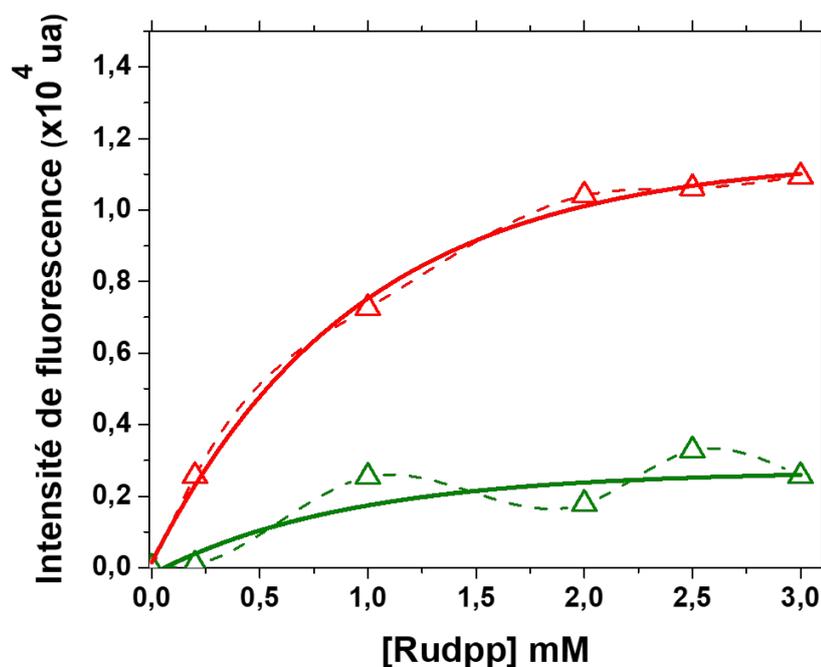


FIGURE V.9 – Influence de la concentration de fluorophore sur l'intensité d'émission à 610 nm des résines TiBzAc en milieu tampon (points rouges) et à l'air (points verts).

V.3 Études en milieu tampon

V.3.1 Stabilité du signal de fluorescence

Par la suite, des études plus poussées ont été menées en milieu tampon sur des résines TiBzAc dopées à partir d'une concentration en fluorophore de 1mM. Les applications biomédicales visées dans ce travail nécessitent de répondre à différents critères. Parmi ceux-ci, un critère important porte sur la stabilité du signal d'émission pendant plusieurs jours ou semaines. La Figure V.10 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence sur trois semaines. Après chaque mesure, l'échantillon était retiré du milieu tampon, rincé à l'eau déionisée, séché à la soufflette, puis stocké dans le noir avant une nouvelle mesure. On observe une augmentation de l'intensité au

cours des premiers jours, puis celle-ci semble se stabiliser après environ une semaine. Toutefois, il est difficile de tirer des conclusions précises à partir des tendances observées car les valeurs d'intensité apparaissent très dispersées. Cette dispersion pourrait s'expliquer par des variations de température dans l'enceinte de mesure, celle-ci ayant tendance à s'échauffer au cours d'une utilisation prolongée. On peut par exemple imaginer que, selon une utilisation plus ou moins répétée de l'appareil par d'autres opérateurs avant que nous puissions réaliser nos propres caractérisations, la température varie aléatoirement d'une mesure à l'autre. La température de l'appareil peut également varier significativement en fonction de la température ambiante imposée par les conditions climatiques (en particulier en été). Or la concentration d'OD en milieu aqueux diminue lorsque la température augmente (loi de Henry), variation qui est quantifiée par la table de Winkler [10]. Cette variation influence donc l'extinction de fluorescence sur laquelle repose le principe de détection d'OD. Ces effets de température ont donc été pris en compte par la suite. Par ailleurs, nous avons observé que, à l'issue des premières mesures de fluorescence, l'échantillon était partiellement délaminé lorsqu'il était séché à la soufflette après avoir été retiré du milieu tampon. Cette délamination est susceptible d'affecter les mesures de fluorescence suivantes et pourrait éventuellement aussi entrer en ligne de compte dans les fluctuations d'intensité au cours du temps. Nous avons suspecté que cette dégradation pourrait provenir d'une stabilisation chimique insuffisante de la couche TiBzAc, et que celle-ci serait alors fragilisée lors de son immersion dans le milieu tampon au cours de la mesure, ce qui conduirait à la délamination après soufflage. Ceci suggère que la durée de post-traitement thermique à 110°C, initialement de 8 minutes, pourrait être trop courte pour permettre de stabiliser efficacement la couche TiBzAc.

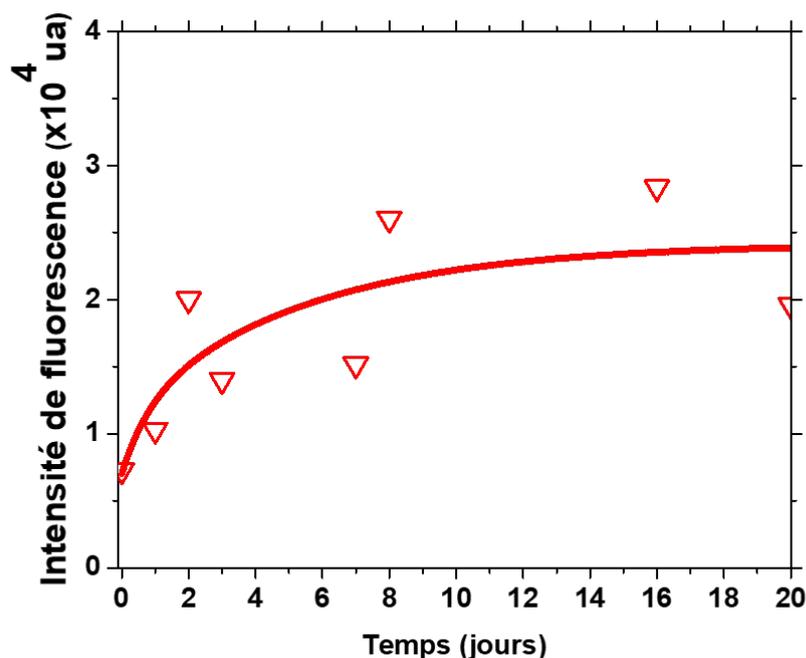


FIGURE V.10 – Évolution au cours du temps de l'intensité d'émission en solution tampon pour une concentration en Rudpp de 1mM.

Dans la suite, nous avons donc testé différentes durées de post-traitement variant entre 30 min et 1H30. Les mesures de fluorescence à 610 nm ont été réalisées sur une période de deux heures sans sortir l'échantillon de la solution tampon et la température de l'enceinte a été mesurée tout au long de cette période. Comme précédemment, la Figure V.11 (gauche) montre que l'intensité de fluorescence augmente continûment au cours de l'immersion dans la solution tampon. Cette augmentation est tout d'abord rapide au cours de la première heure de mesure, puis elle ralentit au cours de la deuxième heure. Cette tendance préfigure la stabilisation progressive de l'intensité de fluorescence au cours du temps illustrée dans la Figure V.10, mais ceci dans un laps de temps plus court en raison des nouvelles conditions expérimentales adoptées ici. Selon la durée de post-traitement, on observe une augmentation de l'intensité par un facteur 3 à 6 au cours des deux heures de mesure. Pour des raisons incomprises à ce stade, on observe également que, à durée d'immersion fixée, l'intensité de fluorescence diminue légèrement lorsque la durée de post-traitement augmente. Il est également à noter que, dans ces nouvelles conditions de mesure, les fluctuations d'intensité au cours du temps sont extrêmement faibles par rapport à ce qui est illustré dans la Figure V.10. En parallèle, la Figure V.11 (droite) montre que, au cours des deux heures de mesure, la température de l'enceinte augmente de 22 à 25°C. Cette augmentation est susceptible de conduire à une diminution de la concentration d'OD et pourrait donc expliquer les augmentations d'intensité observées au cours du temps. Toutefois, dans cette gamme de

température, la concentration d'OD n'est susceptible de diminuer que d'environ 0,5 ppm [10], et la littérature montre que, dans cette gamme de concentration, l'intensité de fluorescence n'augmente que faiblement [11], dans des proportions très inférieures à celles illustrées dans la Figure V.11. Même si nous ne connaissons pas la température exacte à l'intérieur du puits de mesure, il n'est donc pas raisonnable de penser que les variations d'intensité de fluorescence sont directement liées à des effets de température. Nous avons pu également constater que, contrairement à celles post-traitées pendant 30 min ou moins, les couches ayant subi un post-traitement de 1H ou 1H30 ne présentent aucune délamination après soufflage. Nous avons donc continué les investigations avec des échantillons post-traités pendant 1H30.

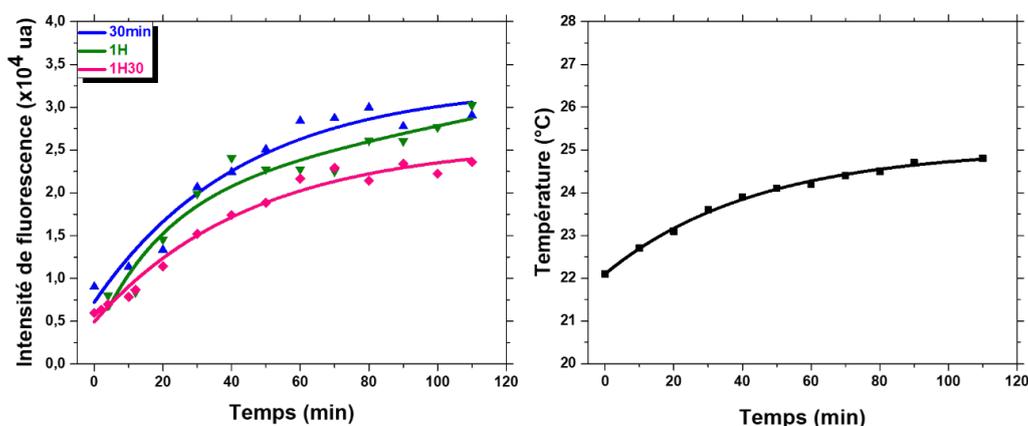


FIGURE V.11 – Évolution de l'intensité d'émission à 610 nm de couches dopées avec une concentration en Rudpp de 1mM en fonction de différents temps de post-traitement à 110°C (gauche) et évolution de la température interne de l'enceinte au cours des mesures (droite).

V.3.2 Pré-stabilisation à 37°C

La température généralement utilisée pour analyser les milieux de culture cellulaire est de 37°C. Dans cette logique, et afin d'évaluer de nouvelles options permettant de mieux contrôler l'intensité de fluorescence, nous avons lancé de nouvelles études en stabilisant nos échantillons à 37°C avant chaque mesure de fluorescence. Pour cela, nous avons utilisé un incubateur biologique permettant d'avoir un environnement à température constante. L'échantillon en couche mince est immergé dans le bain tampon et placé pendant 10 minutes dans l'incubateur entre chaque mesure. Cette procédure permet de stabiliser l'échantillon à la température de l'incubateur et, même si la température de l'enceinte de mesure n'est que d'une vingtaine de degrés, la durée des mesures est suffisamment courte pour éviter un refroidissement significatif de l'échantillon susceptible d'influencer sa fluorescence. La Figure V.12 illustre les variations d'intensité de fluorescence observées sur une durée de deux heures pour des échantillons post-traités à 110°C

pendant 1H30. L'intensité augmente toujours au cours du temps mais dans des conditions plus limitées en comparaison de ce qui est illustré dans la Figure V.11 lorsque les échantillons ne sont pas pré-stabilisés à 37°C. Par contre, une comparaison entre les Figures V.11 et V.12 montre que les échantillons pré-stabilisés à 37°C présentent une intensité de fluorescence réduite, ce qui ne paraît pas logique puisque, à plus haute température, une concentration d'OD plus faible devrait conduire à une augmentation de cette intensité. L'insert de la Figure V.12 illustre les mêmes caractérisations, réalisées sur une durée d'une heure, pour trois autres échantillons élaborés et mesurés dans des conditions identiques au précédent. Cet insert illustre quelques différences dans l'intensité de fluorescence des trois échantillons mais, pour chacun d'entre eux, on observe une évolution identique de l'intensité au cours du temps. Cette augmentation pouvant être pénalisante pour de futures mesures de concentration d'OD en milieu aqueux, nous avons donc testé de nouvelles conditions qui permettraient de s'en affranchir.

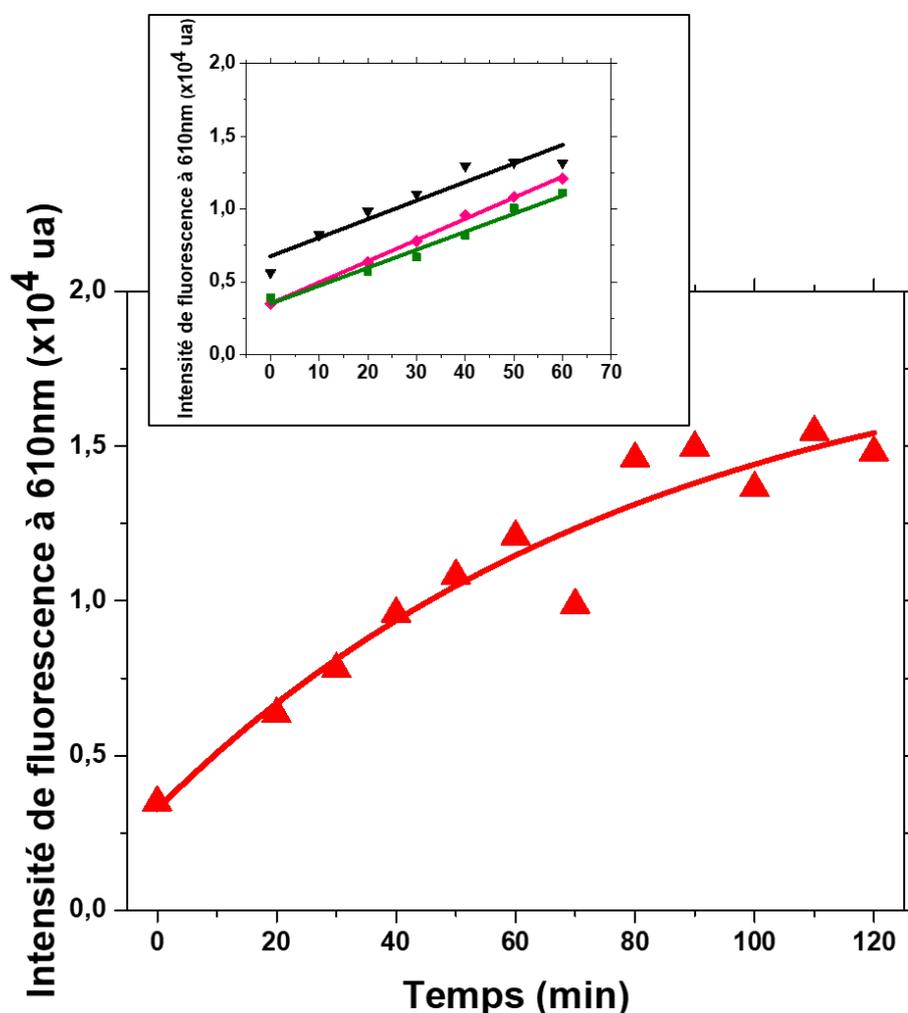


FIGURE V.12 – Évolution de l'intensité d'émission à 610 nm pour des couches TiBzAc dopées à partir d'une concentration en Rudpp de 1mM, post-traitées à 110°C pendant 1H30 et pré-stabilisées à 37°C avant chaque mesure. En insert, représentation de la même évolution pour trois échantillons élaborés dans des conditions expérimentales identiques.

V.3.3 Optimisation du protocole

Les études précédentes montrent que, quelles que soient les conditions étudiées, l'intensité de fluorescence commence par augmenter puis tend à se stabiliser progressivement dans le temps. Dans cette logique, nous avons donc étudié différents échantillons post-traités à 110°C pendant 1H30 puis immergés dans la solution tampon et introduits dans l'incubateur à 37°C pendant des durées variables allant de 10 min à 4 heures. La fluorescence a ensuite été étudiée au cours du temps et, comme précédemment, l'échantillon était replacé dans l'incubateur pendant 10 min avant chaque nouvelle mesure. La Figure V.13 (gauche) montre une augmentation globale de l'intensité de fluorescence lorsque la durée d'incubation préliminaire augmente jusqu'à 2 heures. Cette augmentation, bien que toujours incomprise, apparaît dans la logique des tendances observées précédemment au cours du temps. A l'inverse, une augmentation de la durée d'incubation de 2 à 4 heures ne semble plus influencer l'intensité de fluorescence. On observe par ailleurs que, par rapport à une incubation préliminaire de 10 min, une incubation plus longue atténue progressivement l'augmentation d'intensité observée au cours du temps, et cette augmentation n'est plus observée après une incubation préliminaire de 4 heures. Cette stabilité a été confirmée sur deux échantillons élaborés dans des conditions identiques et pré-incubés pendant 4 heures (Figure V.13, droite). Ces résultats indiquent donc la possibilité d'utiliser un protocole d'élaboration (post-traitement à 110°C pendant 1H30, pré-incubation en bain tampon à 37°C pendant 4H) conduisant à une intensité de fluorescence stable dans le temps, ce qui pourra donc être exploité par la suite pour des mesures d'OD en milieu aqueux. La Figure V.13 (droite) indique toutefois une certaine dispersion dans l'intensité de fluorescence des deux échantillons élaborés dans des conditions identiques. Il faut également noter que, dans ce nouveau protocole d'élaboration et de mesure et pour un temps d'incubation préliminaire de 2 heures ou plus, les échantillons se délaminèrent de nouveau partiellement lorsque, après la dernière mesure, ils étaient retirés du milieu tampon et séchés à la soufflette. La procédure testée présente donc encore des faiblesses qui pourraient justifier l'étude de nouvelles approches expérimentales.

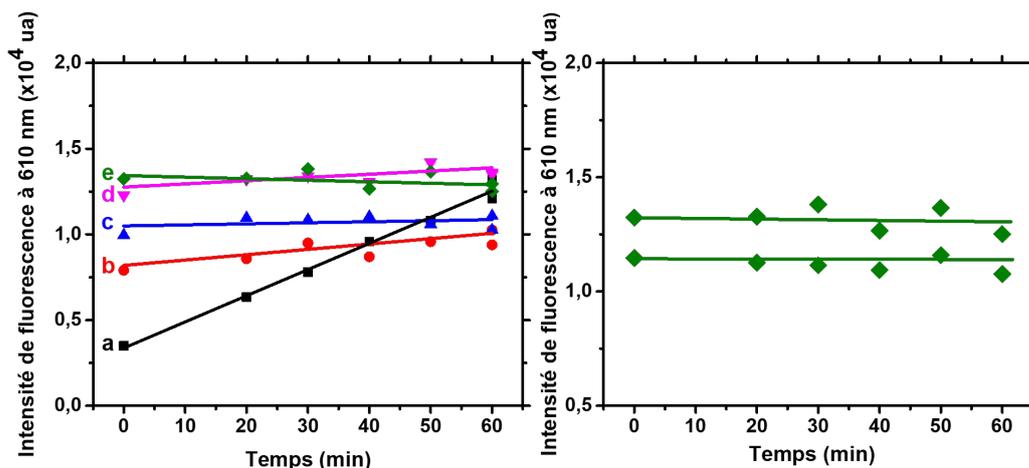


FIGURE V.13 – Évolution de l'intensité d'émission à 610 nm pour des couches TiBzAc dopées à partir d'une concentration en Rudpp de 1mM, post-traitées à 110°C pendant 1H30 et pré-stabilisées à 37°C avant chaque mesure pendant 10 min (a), 30 min (b), 1H (c), 2H (d) et 4H (e) (gauche); et mesure de deux échantillons pour 4H de pré-incubation (droite).

V.3.4 Considérations sur l'hydrophobie de surface

Des mesures d'angle de contact de l'eau ont été réalisées sur les couches minces testées dans ce qui précède. Elles se traduisent par un angle de contact d'environ 65° illustrant le caractère relativement hydrophile de nos échantillons. Au cours d'une collaboration antérieure avec la société Gymetrics, nous avons étudié l'encapsulation du fluorophore Rudpp dans des matrices hybrides organiques/inorganiques issues de l'incorporation d'un précurseur sol-gel silicaté à base de groupements alkyles dans le sol S2 (utilisé ici pour formuler le sol final TiBzAc). Ces matrices présentaient un caractère modérément hydrophobe, découlant du groupement alkyle, se traduisant par un angle de contact de l'eau variant entre 80 et 110°. Pour ces matrices, nous n'avons observé ni délamination ni fluctuations ou variations d'intensité au cours du temps, ce qui pourrait être attribué à leur caractère hydrophobe. En effet, la littérature montre que l'hydrophobie réduit les risques de lixiviation du fluorophore par l'eau lors de la détection d'OD en solution aqueuse [12, 13]. Ce phénomène, induit par la pénétration de l'eau dans les couches minces, pourrait fortement influencer leur intensité de fluorescence et/ou leur fragilisation conduisant à la délamination. L'hydrophobie favorise également la pénétration contrôlée de l'oxygène moléculaire dans la matrice [12, 14], ce qui peut aussi permettre une détection plus fiable du signal de fluorescence. A ce stade, une nouvelle piste d'étude apparaît et consisterait à hydrophobiser la matrice TiBzAc en couche mince. Toutefois, de nouvelles formulations sol-gel conduisant à l'hydrophobisation sont susceptibles de modifier le caractère photosensible de la résine TiBzAc ainsi que ses propriétés opto-géométrique, ce qui suppose de nouvelles études de fond consommatrices

de temps qui n'ont pas pu être réalisées dans le cadre de cette thèse.

V.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu, à l'aide de l'ellipsométrie spectroscopique, montrer que le sol à base de TiBzAc était stable dans le temps pendant au moins trois semaines. Cette caractérisation a également déterminé que l'indice de réfraction d'une couche déposée à partir de ce sol pouvait être modulé entre 1,76 et 1,855 en fonction de la longueur d'onde utilisée et du taux de dopage, ce qui répond à la nécessité d'avoir un indice de réfraction supérieur à celui de la sous-couche de gaine étudiée au chapitre précédent. Par ailleurs, cette caractérisation a montré que, suivant le taux de dopage en fluorophore Rudpp, l'épaisseur pouvait varier entre 190 et 260 nm. Outre un indice de réfraction élevé, les caractérisations par AFM et spectrophotométrie montrent que la résine TiBzAc présente une très bonne qualité optique et homogénéité de surface avec une très faible rugosité inférieure au nanomètre. Toutes ces caractéristiques nous permettent de confirmer l'intérêt de la résine TiBzAc comme couche guidante. Les mesures de fluorescence en mode non guidé ont également permis de valider la compatibilité de notre matrice d'encapsulation du fluorophore Rudpp avec la détection d'oxygène en démontrant une première preuve de sa sensibilité à l'oxygène environnant. Enfin, différents essais ont permis de définir un protocole qui pourra être exploité lors de mesures par fluorescence en milieu aqueux. Nous reviendrons sur ces mesures au chapitre VIII.

Références

- [1] S. Briche, Z. Tebby, and D. Riassetto et al. New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO₂ films. *J. Mater. Sci.*, 46(5):1474–1486, mar 2011.
- [2] N. Tohge, G. Zhao, and F. Chiba. Photosensitive gel films prepared by the chemical modification and their application to surface-relief gratings. *Thin Solid Films*, 351(1):85 – 90, aug 1999.
- [3] M. Saifullah, K.R.V Subramanian, E. Tapley, D. J. Kang, M. E. Welland, and M. Butler. Sub-10 nm Electron Beam Nanolithography Using Spin-Coatable TiO₂ Resists. *Nano Letters*, 3:1587, 11 2003.
- [4] M. Burgos and M. Langlet. The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study. *Thin Solid Films*, 349(1):19 – 23, jul. 1999.
- [5] D.W. Barnum. Electronic absorption spectra of acetyl-acetonato complexes—I: Complexes with trivalent transition metal ions. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 21(3):221 – 237, dec. 1961.
- [6] G. A. Baker B. R. Wenner A. N. Watkins et al. Effects of Processing Temperature on the Oxygen Quenching Behavior of Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) Ruthenium (II) Sequestered Within Sol-Gel-Derived Xerogel Films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 17:71–82, jan 2000.
- [7] C.-W. Chang, C. K. Chou, I.-J. Chang, Y.-P. Lee, and E. W.-G. Diau. Relaxation Dynamics of Ruthenium Complexes in Solution, PMMA and TiO₂ Films: The Roles of Self-Quenching and Interfacial Electron Transfer. *J. Phys. Chem. C*, 111(35):13288–13296, 2007.
- [8] A. Mills, A. Graham, and C. O'Rourke. A novel, titania sol-gel derived film for luminescence-based oxygen sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, 190:907–912, jan. 2014.
- [9] J. R. Lakowicz. *Principles of Fluorescence, Spectroscopy*. Springer US, third edition, 2006.
- [10] Protec traitement des eaux. Solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température (Table de Winkler). https://protec.pagesperso-orange.fr/22_Solubilite_de_l'oxygene.htm, avr 2017.
- [11] C. McDonagh, C. Kolle, A. K. McEvoy, D. L. Dowling, A. A. Cafolla, S. J. Cullen, and B. D. MacCraith. Phase fluorometric dissolved oxygen sensor. *Sens. Actuators B Chem.*, 74(1-3):124–130, apr. 2001.
- [12] J. Estella, D. Wencel, J. P. Moore, M. Sourdain, and C. McDonagh. Fabrication and performance evaluation of highly sensitive hybrid sol-gel derived oxygen sensor films based on a fluorinated precursor. *Anal. Chim. Acta*, 666(1-2):83–90, may. 2010.
- [13] D. Wencel, B.D. MacCraith, and C. McDonagh. High performance optical ratiometric sol-gel-based pH sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 139(1):208 – 213, may. 2009.

- [14] M. Barczak, C. McDonagh, and D. Wencel. Micro- and nanostructured sol-gel-based materials for optical chemical sensing (2005–2015). *Microchim Acta*, 183(7):2085–2109, jul 2016.

Chapitre VI

Architecture guidante à base de résines TiBzAc sur silicium

Sommaire

VI.1	Validation de l'architecture guidante - Simulations optiques	127
VI.1.1	Couche guidante	127
VI.1.2	Sous-couche de gaine	129
VI.2	Photogravure de la résine TiBzAc	131
VI.2.1	Études préliminaires	131
VI.2.2	Étude de motifs larges pour l'élaboration des guides canaux	136
VI.2.3	Étude de motifs fins pour l'élaboration des réseaux de diffraction	137
VI.3	Inscription des réseaux de diffraction sur les guides	139
VI.4	Mesures en mode guidé	143
VI.4.1	Couplage par la tranche	143
VI.4.1.1	Profil des modes guidés et longueurs de propagation	143
VI.4.1.2	Influence des stries	147
VI.4.2	Couplage par les réseaux de diffraction	149
VI.4.2.1	Modélisations	149
VI.4.2.2	Profils des modes guidés	152
VI.5	Conclusion	154
	Références	156

Dans ce chapitre, nous allons étudier la possibilité de coupler un signal lumineux à l'aide d'un réseau de diffraction déposé sur des guides d'ondes élaborés entièrement à partir d'une résine TiBzAc et déposés sur une sous-couche de gaine. Cette sous-couche de faible indice à base de résine EETMOS permet d'envisager l'utilisation de tout type de substrats, y compris des substrats absorbant, réfléchissant et à haut indice comme le silicium qui sera utilisé ici comme substrat modèle. Dans cette partie nous avons utilisé tous les outils présentés jusqu'à présent. Tout d'abord, les simulations permettront de définir les conditions idéales pour l'élaboration de notre structure, puis la photolithographie et les différentes techniques de caractérisation opto-géométrique (AFM, microscope optique et profilométrie) nous permettront de valider l'architecture finale. Enfin, une première preuve de concept du couplage de la lumière à travers des réseaux de diffraction dans notre structure guidante sera présentée.

VI.1 Validation de l'architecture guidante - Simulations optiques

Afin de valider les épaisseurs des différentes structures qui composent l'architecture guidante (i.e. couche guidante TiBzAc et sous-couche de gaine EETMOS), des simulations ont été effectuées à l'aide d'un logiciel de résolution de mode 2D et 3D développé par Optiwave [1, 2]. Ces simulations ont été réalisées à partir des propriétés opto-géométriques (i.e. épaisseur et indice de réfraction) mesurées par ellipsométrie spectroscopique présentées dans les chapitres IV et V.

VI.1.1 Couche guidante

Plaçons-nous dans le cas de la structure représentée sur la Figure VI.1 où le superstrat est ici de l'air. Comme expliqué précédemment la couche guidante sera dopée avec le fluorophore Rudpp. Dans un premier temps, il est nécessaire de connaître la gamme d'épaisseur que doit avoir cette couche afin de supporter un mode vertical unique aux deux longueurs d'onde d'intérêt du fluorophore (i.e. $\lambda_{exc} = 460$ nm et $\lambda_{em} = 610$ nm). En effet la structure étudiée ici est asymétrique donc, comme expliqué dans le chapitre II, l'utilisation d'un guide monomode permet de limiter les interférences lumineuses. En utilisant l'équation II.13 (chapitre II), nous pouvons déterminer les épaisseurs de coupure des modes supportés par la structure. Le tableau représenté sur la Figure VI.1 résume les valeurs obtenues et montre que, pour le mode fondamental TE_0 , l'épaisseur de coupure d_{TE_0} est de 64 nm à 460 nm et de 103 nm à 610 nm. Pour le deuxième mode TE_1 , d_{TE_1} est de 294 nm à 460 nm et de 451 nm à 610 nm. Cela signifie que pour guider l'onde d'excitation et d'émission du fluorophore, le guide plan doit avoir une épaisseur supérieure à 103 nm et pour permettre un guidage monomode vertical aux deux longueurs d'onde, l'épaisseur

doit être inférieure à 294 nm.

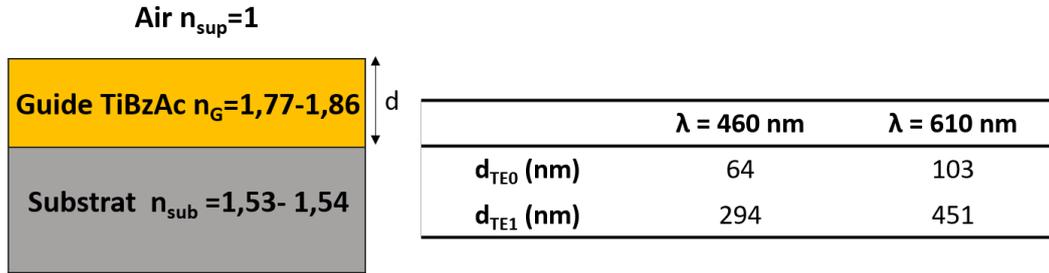


FIGURE VI.1 – Gauche : schéma de la structure asymétrique. Les indices de réfraction du guide plan correspondent à ceux mesurés aux longueurs d'onde d'intérêt, i.e. 460 et 610 nm ; Droite : épaisseur de coupure à ces longueurs d'onde pour les deux premiers modes de la structure asymétrique représentée à gauche.

Comme on a pu le déterminer dans le chapitre précédent, l'épaisseur de notre couche guidante peut varier entre 190 et 260 nm suivant la concentration en Rudpp. On peut ainsi en déduire que le signal lumineux sera principalement contenu dans le cœur du guide quel que soit le dopage en fluorophore choisi par la suite. Seul le mode fondamental sera excité verticalement, donc on aura un caractère monomode dans l'épaisseur.

Toujours en nous plaçant dans le cas de la structure de la Figure VI.1, les indices effectifs ont été déterminés aux deux longueurs d'onde d'intérêt. Les calculs ont été réalisés à partir des deux épaisseurs extrêmes de la couche guidante pouvant être obtenues (i.e. 190 et 260 nm). Les différents paramètres mesurés par ellipsométrie spectroscopique dans les chapitres précédents (i.e. n_{sub} et n_G) et calculés (n_{eff}) sont répertoriés dans le Tableau VI.1. Ce tableau montre en particulier que l'indice effectif en mode TE est supérieur à la valeur en mode TM, quelles que soient l'épaisseur de la couche TiBzAc et la longueur d'onde considérées.

TABLE VI.1 – Résultats des simulations effectuées à l'aide du logiciel de résolution en mode 2D à partir des paramètres opto-géométriques mesurés pour les deux modes fondamentaux des deux polarisations TE_0 et TM_0 .

Épaisseur TiBzAc (μm)	λ (μm)	n_{sup}	n_{sub}	n_G	$n_{eff} (TE_0)$	$n_{eff} (TM_0)$
0,19	0,46	1	1,54	1,86	1,71	1,66
	0,61	1	1,53	1,81	1,62	1,56
0,26	0,46	1	1,54	1,84	1,74	1,71
	0,61	1	1,53	1,77	1,64	1,60

VI.1.2 Sous-couche de gaine

On a pu voir dans le chapitre II que l'interaction entre le mode guidé et le silicium devenait négligeable si l'épaisseur de la sous-couche de gaine était supérieure ou égale à 15 fois la profondeur de pénétration ($d_{sub} \geq \frac{15}{\alpha_{sub}}$ avec $\alpha_{sub} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}$). Toujours en fonction des valeurs extrêmes des épaisseurs de la couche guidante, et aux deux longueurs d'onde d'intérêt, les valeurs de α_{sub} et d_{sub} ont été calculées et sont répertoriées dans le Tableau VI.2. On a pu voir précédemment que l'indice effectif était plus élevé pour une polarisation en mode TE que en mode TM. Les calculs ont donc été réalisés seulement dans le cas d'une polarisation TE, pour laquelle on aura accès aux épaisseurs les plus restrictives. Ainsi, comme illustré dans le Tableau VI.2, afin de garantir une isolation optique efficace entre la couche guidante et le substrat de silicium aux deux longueurs d'onde, l'épaisseur de la sous-couche de gaine doit-être supérieure ou égale à 2,7 μm . D'après l'étude détaillée au chapitre IV, on sait que pour augmenter l'épaisseur d'une couche on peut jouer sur deux paramètres expérimentaux, la concentration du sol et/ou le nombre de monocouches déposées. Ainsi, pour que la sous-couche de gaine ait une épaisseur supérieure à 2,7 μm , un sol avec une concentration de 2M sera utilisé et deux monocouches successives seront déposées. Dans ces conditions de dépôt, des mesures ellipsométriques ont permis de déterminer une épaisseur de 3,16 μm (Tableau IV.4 du chapitre IV). Cette valeur est bien supérieure à l'épaisseur théorique nécessaire pour isoler le guide d'onde du substrat de silicium.

TABLE VI.2 – Calcul de l'épaisseur d_{sub} à partir de laquelle l'amplitude du champ E_y est considérée comme négligeable.

Épaisseur TiBzAc (μm)	λ (μm)	$\alpha_{sub}(\mu\text{m}^{-1})$	$d_{sub}(\mu\text{m})$
0,19	0,46	10,2	1,5
	0,61	5,5	2,7
0,26	0,46	11	1,4
	0,61	6,2	2,4

Après avoir validé les épaisseurs respectives de la couche guidante et de la sous-couche de gaine, des simulations ont été réalisées pour comprendre comment la lumière est guidée à l'intérieur du guide et déterminer le nombre de mode supportés latéralement par la structure. Ces simulations permettront ainsi de déterminer un intervalle de largeur que doit avoir le guide. Les modélisations ont été réalisées à l'aide de la méthode MIE, puis du logiciel Optiwave – solveur de mode 3D [1, 3, 4]. Ces deux méthodes de calculs ont été décrites dans le chapitre II. En accord avec le plus petit motif accessible sur l'un des masques disponible au LMGP au début de ce travail, la largeur modèle choisie pour ces simulations est de 2 μm . Contrairement à l'épaisseur du guide qui peut varier entre 190 et 260 nm, la largeur testée ici est bien plus grande que les longueurs d'onde considérées, donc le guide est multimode dans sa largeur. Le nombre de modes se propageant dans une structure de 2 μm de large est répertorié dans le Tableau VI.3.

TABLE VI.3 – Nombre de modes se propageant dans une structure de 2 μm de large en fonction de la longueur d'onde et de l'épaisseur.

Épaisseur TiBzAc (μm)	$\lambda=460$ nm		$\lambda=610$ nm	
	TE	TM	TE	TM
0,19	6	5	3	1
0,26	7	6	3	2

Pour une polarisation et une longueur d'onde données, le nombre de modes varie peu avec l'épaisseur du guide. Par contre, le nombre de modes augmente de manière significatif quand la longueur d'onde diminue. Par exemple, pour une épaisseur de 260 nm, on aura 7 modes TE et 6 modes TM à 460 nm et seulement 3 modes TE et 1 mode TM à 610 nm. Ici encore, un guide monomode dans sa largeur serait préférable pour limiter les interférences lumineuses et permettre de mieux contrôler le signal se propageant le long du guide. Cet objectif requiert toutefois une largeur très inférieure à 2 μm , ce qui ne peut pas être obtenu en utilisant notre procédure de photolithographie à travers un masque. En effet, la largeur minimale envisageable avec cette méthode est d'environ 1 μm . Ce sont donc des guides multimodes qui seront gravés dans ce travail.

Dans ce qui suit, nous avons étudié différentes dimensionnalités adaptées à la gravure de guides canaux et de réseaux de diffraction.

VI.2 Photogravure de la résine TiBzAc

VI.2.1 Études préliminaires

Nous présentons tout d'abord des études préliminaires menées pour “prendre en main” le protocole de gravure. Les premières structures gravées ont été élaborées en nous basant sur les travaux antérieurs réalisés au LMGP sur la gravure de résines TiBzAc [5, 6]. Pour simplifier cette prise en main, nous avons tout d'abord étudié des motifs sans fluorophore, directement déposés sur un substrat de silicium, donc sans sous couche de gaine. Nous avons utilisé une méthode de photolithographie à travers un masque au chrome, dont le principe est expliqué dans le chapitre III. Ces premiers tests ont été réalisés avec un masque présentant des motifs linéaires avec une largeur / périodicité de $4 \mu\text{m} / 8 \mu\text{m}$ (Figure VI.2).

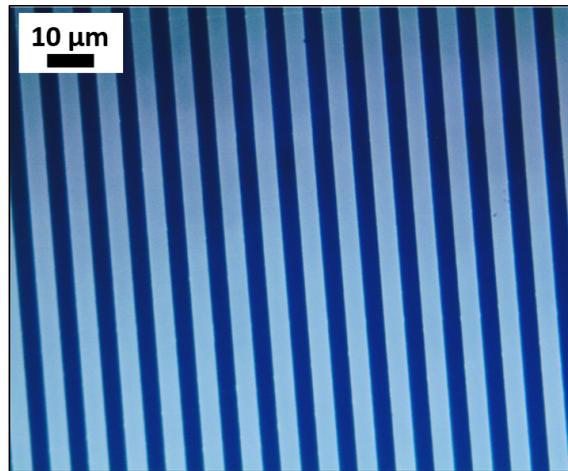


FIGURE VI.2 – Photographie du masque au chrome présentant des motifs linéaires avec une largeur / périodicité de $4 \mu\text{m} / 8 \mu\text{m}$.

Le protocole de dépôt par spin-coating pour l'étude de couches pleine plaque (chapitre V) utilisait initialement une centrifugation à 3000 rpm pendant 1s. Même si les dépôts étaient homogènes sur une large zone centrale de la surface, on pouvait également remarquer des effets de bord circulaire importants. En effet, lors de l'ouverture du capot du spin-coater à la fin du cycle de centrifugation, on pouvait observer visuellement l'évaporation du solvant se propageant

radialement, du bord de l'échantillon vers le centre. Cette observation suppose non seulement que le séchage radial peut favoriser les effets de bord mais aussi qu'il s'effectue après ouverture du capot, donc en contact avec l'atmosphère ambiante dont le taux d'hygrométrie peut varier d'une série de dépôt à une autre. La transformation sol-gel post-dépôt peut donc varier à son tour, ce qui peut ensuite conditionner les paramètres d'insolation. Aussi, pour garantir une zone de gravure la plus homogène possible et améliorer la stabilisation sol-gel avant l'étape de photolithographie, nous avons décidé de réviser les conditions de dépôt. Plusieurs temps de rotation ont été testés et un temps de 30 s à 3000 rpm a finalement été validé pour la suite. Ce nouveau protocole permet de ne plus visualiser l'évaporation du solvant après ouverture du capot et également de diminuer de manière significative les effets de bord. Par rapport au protocole initial, des mesures ellipsométriques ont montré que les propriétés opto-géométrique étaient inchangées puisque l'on retrouvait une épaisseur d'environ 255 nm et un indice de réfraction à 633 nm d'environ 1,75.

Comme expliqué dans le chapitre III, la photogravure est divisée en quatre étapes. Dans ce qui suit, les temps de pré-traitement à 110°C et d'insolation seront de 10 min, suivi d'un post-traitement de 8 min. Ces conditions notées 10/UV10/8 seront celles utilisées pour les tests préliminaires et toute modification ultérieure de ce protocole sera spécifiée dans le texte. Ensuite, les motifs sont développés dans un bain d'éthanol absolu, rincés dans un second bain d'eau déionisée afin de stopper le développement, puis séchés à l'aide d'un spray d'azote. Dans la suite, le temps de rinçage dans l'eau sera fixé à 10 s et nous allons faire varier le temps de lavage dans l'éthanol.

D'un point de vue microscopique, la gravure des motifs sera dite "conforme" si elle respecte la largeur et la périodicité du masque utilisé et le motif sera dit "débouché" si le substrat est apparent dans les zones non-insolées. L'obtention d'une gravure de qualité se traduit par une couleur d'interférence violette homogène qui indique que les motifs ont une épaisseur similaire à celle de la couche xérogel initiale (voir Figure V.3 du chapitre V).

Nous avons tout d'abord testé arbitrairement plusieurs temps de lavage dans le bain d'éthanol, entre 5 et 20 secondes, afin de trouver les meilleures conditions de développement. Chaque échantillon a tout d'abord été observé par microscopie optique afin de s'assurer du bon développement des structures, i.e. de la conformité de la gravure. Comme illustré sur la Figure VI.3, les bandes de couleur violette correspondent aux zones insolées, donc aux motifs gravés, et les bandes plus claires correspondent au silicium. Pour un temps de lavage de 5 secondes (Figure VI.3A), on remarque la présence de matière résiduelle entre les lignes et les motifs gravés présentent une largeur plus grande que celle des motifs du masque (4 μm). Dans ce cas, on parle de "sous-lavage". A partir de 10 secondes de lavage (Figure VI.3B), on peut noter la disparition de la matière résiduelle entre les lignes et l'obtention d'une largeur conforme. Pour des lavages plus

long (Figures VI.3C et D), la largeur des motifs est plus faible que celle des motifs du masque et on parle alors de “sur-lavage”. Un temps de lavage d’une dizaine de secondes apparaît donc le plus approprié pour l’obtention d’une gravure conforme.

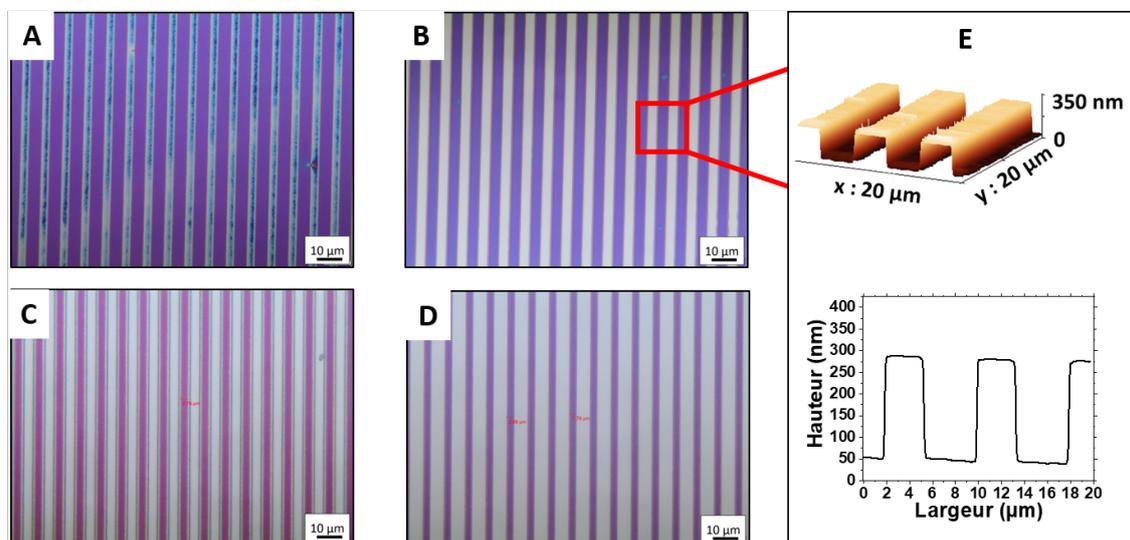


FIGURE VI.3 – Photographie en microscopie optique des motifs gravés sur quatre échantillons après un développement dans l’éthanol de 5 secondes (A), 10 secondes (B), 15 secondes (C) et 20 secondes (D); image AFM et profils associés pour une durée de 10 secondes (E).

Afin d’apprécier plus précisément le profil et la dimensionnalité (largeur à mi-hauteur et hauteur) des motifs gravés dans ces conditions, l’échantillon lavé pendant 10 secondes a été analysé par AFM (Figure VI.3E). La représentation en 3D du profil AFM montre des motifs lisses et réguliers. La largeur à mi-hauteur est de 3,4 µm, soit un peu plus faible que la largeur des motifs du masque, et la hauteur est d’environ 240 nm, ce qui est légèrement plus faible que l’épaisseur d’une couche non gravée et sans fluorophore (~255 nm). Cette différence peut traduire un lavage partiel des motifs à leur sommet pendant le développement post-insolation (sur-lavage), ou encore que la gravure ne s’est pas faite sur toute l’épaisseur de la couche initiale (sous-lavage). Toutefois, la largeur obtenue de 3,4 µm étant un peu plus faible que celle attendue, c’est probablement l’hypothèse d’un léger sur-lavage qui prévaut. De nouveaux échantillons ont été élaborés afin de tester la reproductibilité et la robustesse du protocole de gravure (Figure VI.4). Plusieurs échantillons ont tout d’abord été développés avec un temps de lavage de 10 secondes. On peut constater sur la Figure VI.4A que la conformité de la gravure est très aléatoire puisque certains motifs apparaissent sous-lavés et d’autres sur-lavés. Ces observations montrent que la durée de lavage n’est pas un critère suffisant pour contrôler un développement conforme et que celui-ci est très dépendant de l’opérateur. En effet, la gravure des motifs dans le bain d’éthanol est visible à l’œil nu grâce à l’observation d’effets de diffraction accompagnant la formation des motifs. Ainsi, de nouveaux tests ont été effectués en ne fixant plus un temps de lavage précis mais en se concentrant exclusivement sur le contrôle visuel de l’évolution du film

pendant le développement. Pour ces essais, le temps de lavage variait entre 10 et 16 secondes et cette procédure a conduit à une gravure assez conforme et de bien meilleure reproductibilité que pour un temps de lavage fixé (Figure VI.4B).

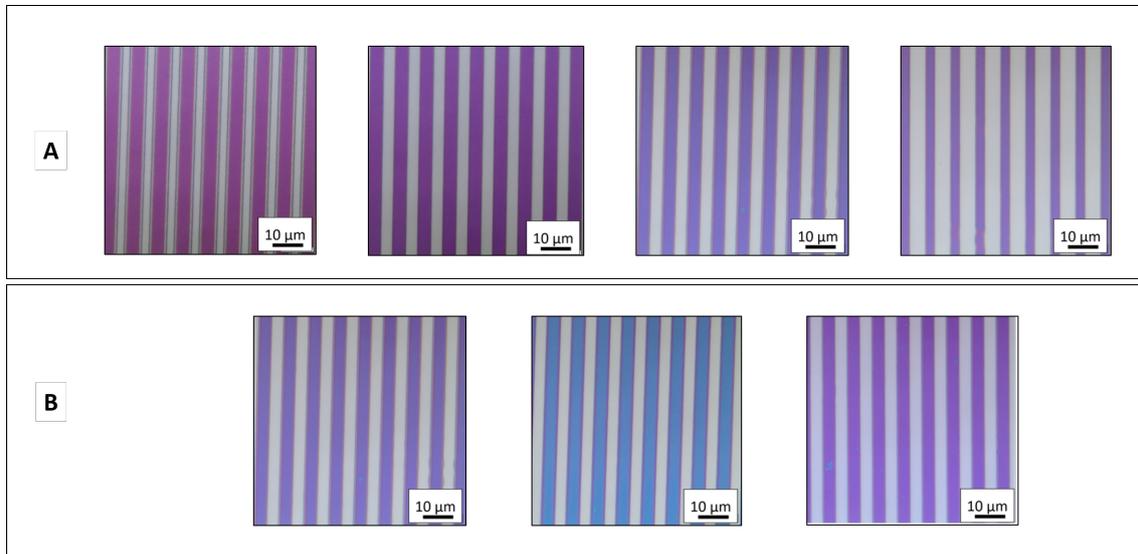


FIGURE VI.4 – Photographie en microscope optique des motifs gravés suivant un développement de 10 secondes dans l'éthanol pour différents échantillons (A) et suivant des temps de lavage avec contrôle visuel de 10, 12 et 16 secondes (de gauche à droite, B).

Par la suite, le temps de lavage ne sera donc plus un critère fixe, et tous les échantillons seront retirés du bain de développement et rincés quand l'œil de l'expérimentateur le décidera. Cette procédure a ensuite été extrapolée sur une sous-couche de gaine à base d'EETMOS selon le protocole général d'élaboration schématisé sur la Figure VI.5. La durée de développement était ici de 10 secondes.

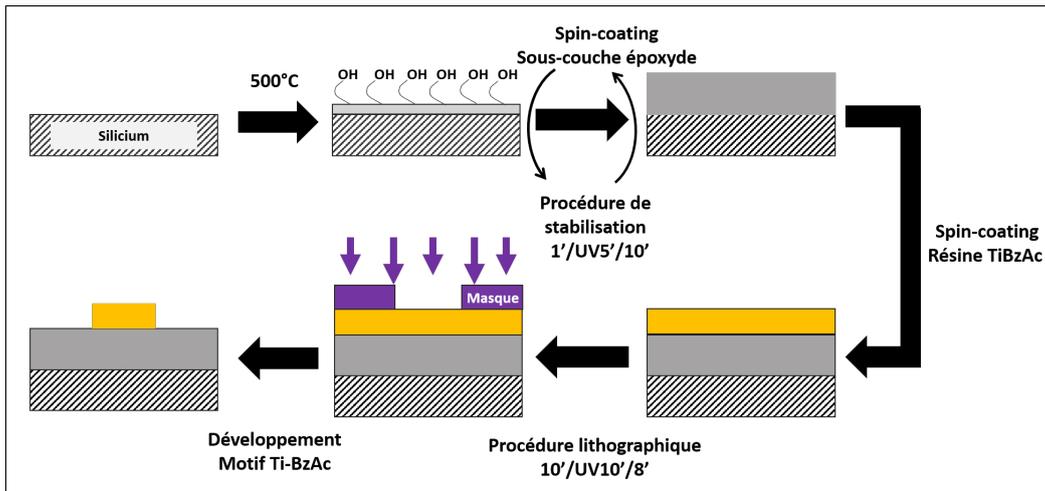


FIGURE VI.5 – Schéma de la procédure de photolithographie pour la gravure de la résine TiBzAc déposée sur une sous-couche de gaine à base d'EETMOS.

La Figure VI.6 représente l'analyse structurale de la résine TiBzAc gravée sur une sous-couche époxyde. Tout d'abord, la microscopie optique (Figure VI.6A) montre une bonne structuration des motifs gravés et l'image AFM (Figure VI.6B) associée à son profil (Figure VI.6C) a permis de mesurer une largeur à mi-hauteur des motifs d'environ 3,6 μm et une hauteur d'environ 245 nm. Ces dimensionnalités sont donc très comparables à celles obtenues lors d'une gravure sans sous-couche de gaine. On peut ainsi conclure que cette dernière n'a pas d'influence sur les conditions de photogravure.

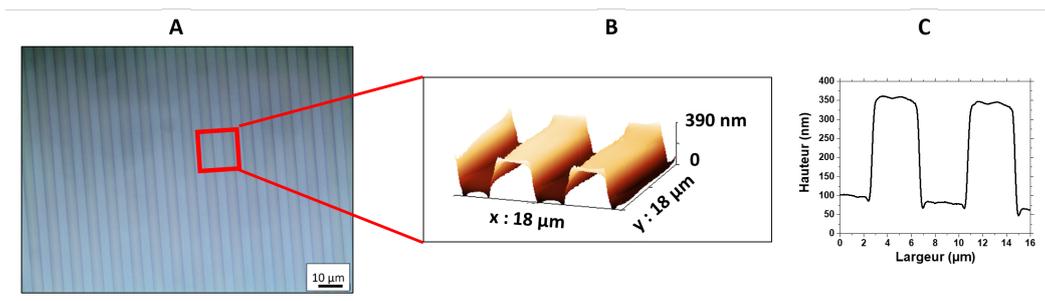


FIGURE VI.6 – Analyse structurale d'une couche de résine TiBzAc photogravée sur une sous-couche de gaine à base d'EETMOS suivant un protocole 10'/UV10'/8' puis lavée pendant 10 secondes dans l'éthanol absolu.

VI.2.2 Étude de motifs larges pour l'élaboration des guides canaux

Les simulations optiques réalisées à l'IMEP-LAHC présentées précédemment ont démontré qu'une largeur de guide de 2 μm conduit à un guidage multimode. Comme indiqué précédemment, un guidage monomode serait plus efficace, mais notre méthode de lithographie ne permet pas d'accéder à des dimensionnalités suffisamment faibles. Nous avons donc poursuivi nos études sur des guides larges en vue de déterminer la dimensionnalité permettant de minimiser au mieux les pertes optiques. Ces tests ont de nouveau été réalisés sur des substrats de silicium en utilisant un masque disponible au LMGP et présentant des motifs linéaires de 10 à 40 μm de large. Le design de ce masque n'est pas adapté à l'application que nous visons, mais il nous a permis de réaliser des tests préliminaires. La Figure VI.7A illustre un échantillon développé pendant environ 10 secondes. On observe un sous-lavage puisque le bord des structures n'est pas net et le plus petit motif a une largeur de 12,6 μm au lieu des 10 μm attendus. La Figure VI.7B illustre un lavage plus long (20 secondes) dans l'éthanol. L'analyse par microscopie optique et AFM des motifs obtenus révèle une meilleure homogénéité et une largeur d'environ 10 μm pour le plus petit motif, ce qui est donc conforme au résultat attendu.

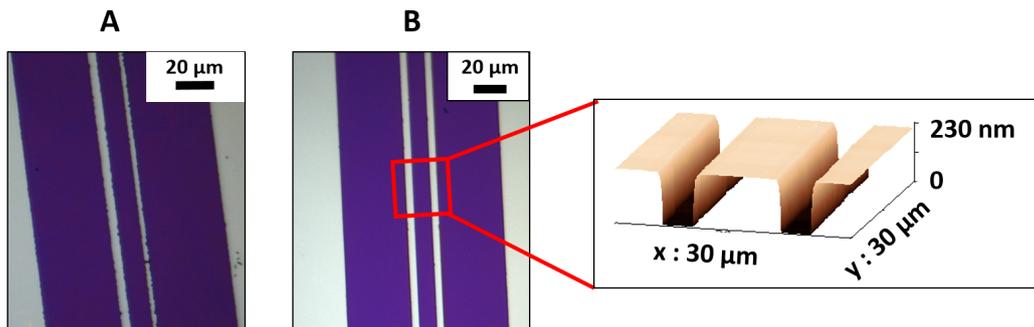


FIGURE VI.7 – Image de microscopie optique et image AFM d'une résine TiBzAc structurée à l'aide de motifs larges suivant un protocole 10/UV10/8 et un temps de lavage dans l'éthanol absolu de 10 secondes (A) et de 20 secondes (B).

Ces nouveaux tests montrent donc qu'il est possible d'extrapoler les résultats précédents à des motifs linéaires plus larges qui serviront par la suite à l'élaboration de guides multimodes.

VI.2.3 Étude de motifs fins pour l'élaboration des réseaux de diffraction

Comme expliqué dans le chapitre II, la période des réseaux de diffraction devrait être idéalement de l'ordre des longueurs d'onde considérées (ici 460 et 610 nm), mais une telle période n'est pas accessible avec notre procédure de photolithographie. Pour cette raison, nous nous sommes par la suite intéressés à des motifs linéaires avec une largeur / périodicité de $1\ \mu\text{m} / 2\ \mu\text{m}$, i.e. la plus petite dimensionnalité accessible dans ce travail. Les simulations présentées dans la suite de ce chapitre montreront que cette dimensionnalité est compatible avec des réseaux de diffraction répondant à nos objectifs. Des études préliminaires ont de nouveau été réalisées sur silicium. Le masque utilisé est représenté sur la Figure VI.8. Sur ce masque, plusieurs motifs sont présents et seule la zone rectangulaire entourée de rouge ($1\text{cm} \times 5\text{mm}$) possède les motifs d'intérêt pour la suite.

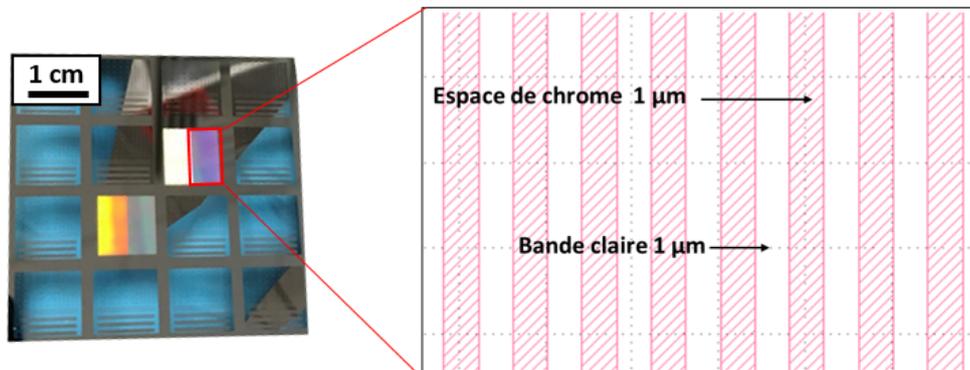


FIGURE VI.8 – Photographie du masque utilisé pour graver les réseaux de diffraction et schéma des motifs d'intérêts de largeur / périodicité $1\ \mu\text{m} / 2\ \mu\text{m}$ présents dans la zone rectangulaire entourée de rouge.

La Figure VI.9 illustre un premier exemple d'échantillon gravé avec le protocole 10/UV10/8 habituel. On peut remarquer un gradient de lavage du haut vers le bas de l'échantillon, i.e. que la zone d'intérêt ne diffracte pas de manière homogène. Il est à noter que le temps de lavage pour cet échantillon est de 25 secondes. Ces observations sont complétées par les images optiques et l'analyse AFM de cet échantillon. On peut constater que la hauteur des motifs en bas et au milieu de la zone rectangulaire est d'environ 240 nm et leur largeur à mi-hauteur est de $1,2\ \mu\text{m}$. Ces valeurs sont assez proches de celles attendues au vu de l'épaisseur de la résine et de la largeur des motifs du masque. Dans la zone haute, les motifs présentent quant à eux un profil caractéristique d'un sous-lavage puisqu'ils ne sont pas totalement débouchés et leur hauteur est de seulement 100 nm. Ce sous-lavage est confirmé par une largeur à mi-hauteur de $1,5\ \mu\text{m}$ qui est bien supérieure à la largeur attendue de $1\ \mu\text{m}$. Il faut noter que, au cours de ces études, le gradient de lavage a très souvent été observé lors de la gravure des réseaux de diffraction alors

que nous n'avions pas été confrontés à ce problème pour des motifs plus larges.

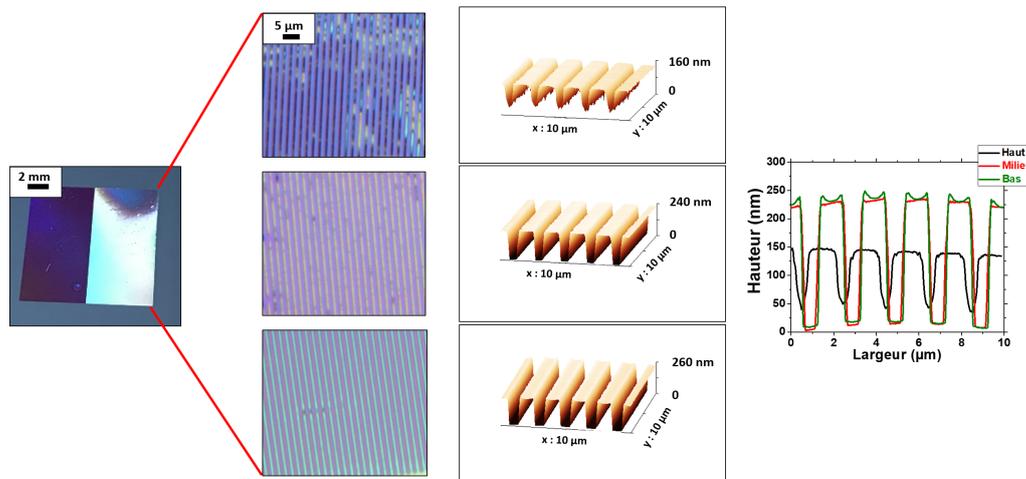


FIGURE VI.9 – Photographie, image de microscope optique et profil AFM correspondant à un échantillon présentant un gradient de lavage de haut en bas du rectangle diffractant après un lavage de 25 secondes.

Ponctuellement, des échantillons présentant une gravure conforme et uniforme (sans gradient de lavage) ont aussi pu être obtenus. La Figure VI.10 illustre cette conformité sur deux échantillons présentant des effets de diffraction homogènes et des largeurs / périodicités similaires. Il est toutefois à noter que ces deux échantillons ont été obtenus avec des temps de lavage très différents, de 14 et 25 secondes, alors que ce n'était pas le cas précédemment pour une même durée de lavage (Figure VI.9). Ces résultats montrent une fois de plus que la durée de lavage n'est pas un critère fiable et que, pour une qualité de gravure similaire, cette durée peut pratiquement varier du simple au double, ce qui souligne toujours plus la nécessité d'un contrôle visuel du développement.

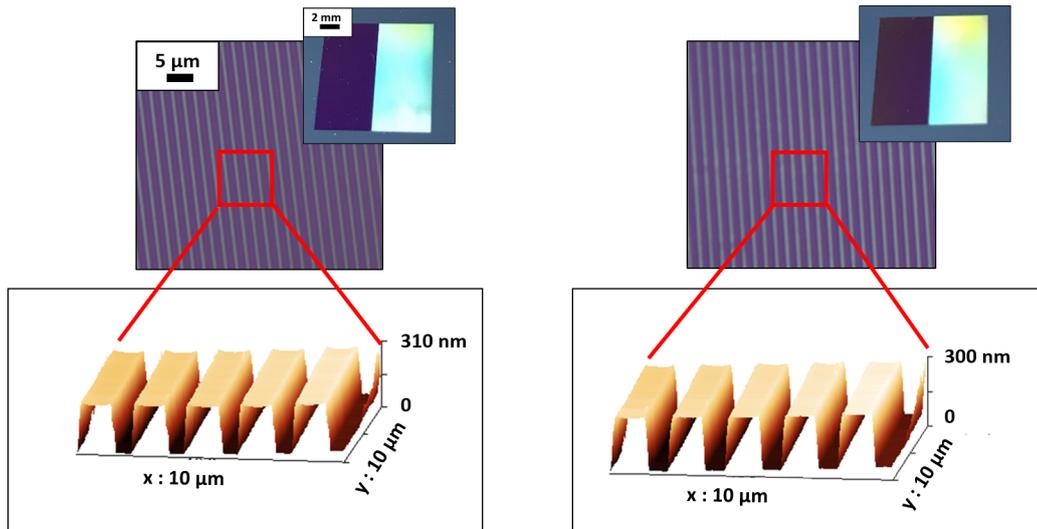


FIGURE VI.10 – Photographie, image de microscopie optique et profil AFM correspondant à deux échantillons présentant des motifs photogravés uniformes sur une couche à base de résine TiBzAc après un lavage de 14 (gauche) et 25 secondes (droite).

Par ailleurs, une analyse minutieuse des images AFM montre que les motifs n'ont pas des bords verticaux mais présentent plutôt un profil trapézoïdal avec des pentes de l'ordre de 45° . Cette caractéristique est attribuée aux effets de diffraction sur les bords des bandes transparentes du masque lors de l'insolation [5, 6].

VI.3 Inscription des réseaux de diffraction sur les guides

L'étude des différentes dimensionnalités a permis de mettre en place une stratégie de structuration pour développer l'architecture finale. Par la suite, des motifs larges serviront à l'élaboration des guides canaux et les motifs présentant une largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$ serviront pour les réseaux de diffraction. Jusqu'à présent, ces deux composantes ont été élaborées séparément. Nous nous intéressons dorénavant à leur association conduisant à une architecture guide canal / réseau de diffraction. Pour ce faire, nous avons étudié la possibilité de graver les réseaux à la surface des guides en mettant au point une procédure de double dépôt / double insolation comme schématisée dans la Figure VI.11.

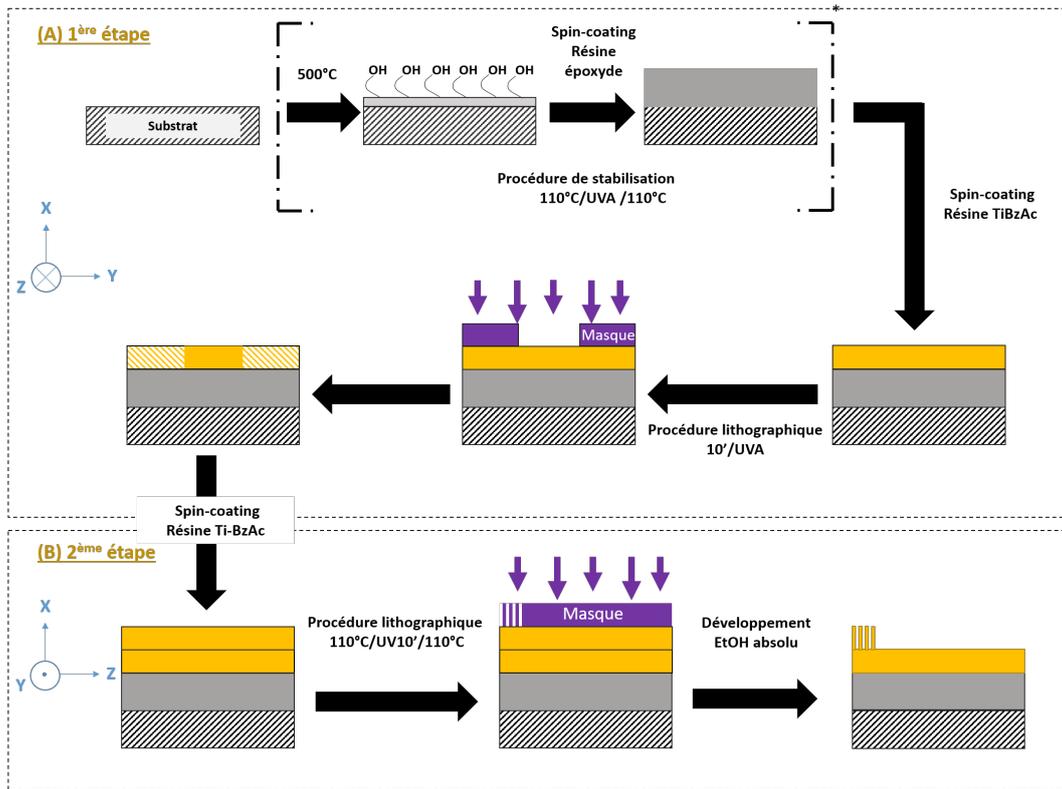


FIGURE VI.11 – Schéma de la procédure de photolithographie par double dépôt / double insolation pour la gravure d'un guide canal à base de TiBzAc (A) suivi par celle des réseaux de diffraction (B). Les crochets indiquent la possibilité de déposer préliminairement une sous-couche de gaine EETMOS. Dans la seconde étape (B), la vue a été tournée de 90° dans le plan horizontal.

Dans un premier temps, nous avons étudié un protocole sans sous-couche de gaine. La première étape de ce protocole reprend celles décrites précédemment, à savoir un prétraitement à 110°C de 10 minutes suivi d'une insolation sous masque de 10 minutes (Figure VI.11A). Un premier masque a été utilisé dans le but de graver des guides canaux de largeur variable. Cette première insolation conduit donc à des zones stabilisées chimiquement (en couleur dans la Figure VI.11A) et à des zones solubles dans l'éthanol (hachures dans la Figure VI.11A). A l'issue de cette étape, nous avons fait le choix de ne pas effectuer de post-traitement à 110°C en faisant l'hypothèse que l'insolation est suffisante pour stabiliser la résine et que celle-ci supporte le dépôt d'une nouvelle couche. L'étape suivante débute donc par le dépôt d'une seconde couche de résine sur la première résine insolée (Figure VI.11B). Elle se poursuit par les mêmes étapes de prétraitement et insolation que précédemment, suite à quoi un post-traitement de 8 minutes à 110°C est effectué. Pour la deuxième insolation, un nouveau masque a été utilisé pour graver des réseaux de diffraction présentant une largeur / périodicité de 1 μm / 2 μm . L'ensemble du protocole se termine finalement par les étapes de lavage, rinçage et séchage habituelles visant à développer conjointement le guide et les réseaux. Toutefois, dans ces conditions, nous avons constaté que, après le développement dans l'éthanol, les zones ayant été insolées pendant la pre-

mière insolation ont totalement disparu alors que cette étape est sensée les stabiliser. Ce constat suggère que, en l'absence de post-traitement à l'issue de la première étape, les zones insolées de la résine sont insuffisamment stabilisées chimiquement et elles tendent à être solubilisées par le solvant contenu dans le sol lors du dépôt de la seconde couche de résine. En d'autres termes, en l'absence de post-traitement, une première insolation de 10 min n'est pas suffisante pour stabiliser efficacement la première résine insolée avant dépôt de la seconde.

Nous avons finalement choisi d'utiliser un temps d'insolation plus long de 40 min afin d'augmenter la stabilité de la première couche lors de la première insolation. Grâce à cet ajustement, nous avons pu obtenir des réseaux de diffraction sur des guides, comme illustré sur la Figure VI.12. Sur le cliché optique de cette figure, on observe des réseaux gravés sélectivement sur les motifs plus larges (Figure VI.12A). L'analyse AFM de cet échantillon (Figure VI.12B) a permis d'évaluer la hauteur de chaque structure, soit environ 200 nm pour les guides et environ 220 nm pour les réseaux de diffraction, et la largeur de ces derniers apparaît conforme à celle des motifs du deuxième masque (1 μm). Dans l'ensemble, la hauteur de ces structures semble plus faible que celle obtenu précédemment et cela est d'autant plus marqué pour les guides. Ce phénomène peut provenir d'une densification accrue de la couche lors d'une insolation de 40 min comparée à une insolation de seulement 10 min. Mais comme l'ont démontré les simulations présentées au début de ce chapitre, une épaisseur de 200 nm pour les guides est compatible avec les objectifs visés. Ainsi, ces résultats fournissent une première preuve de faisabilité de l'architecture finale.

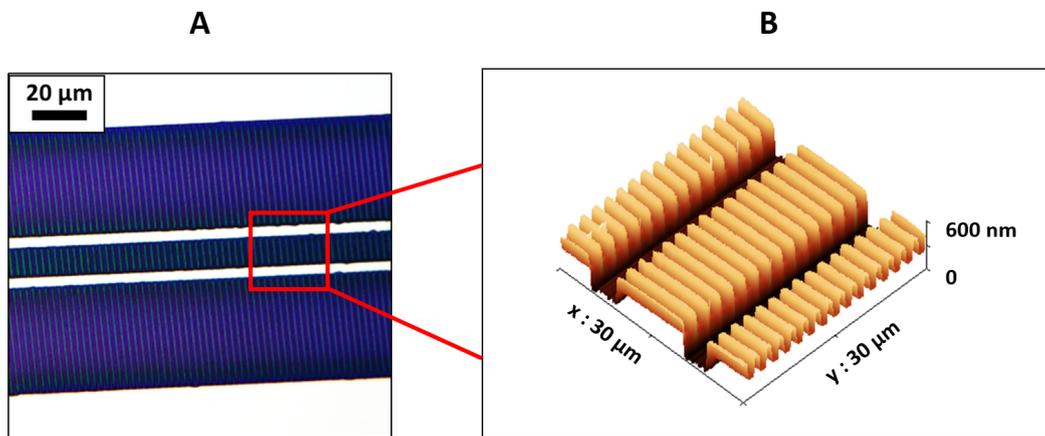


FIGURE VI.12 – Microscopie optique (A) et image AFM (B) d'un échantillon ayant été photogrévé en utilisant une procédure de double dépôt / double insolation.

Le masque utilisé jusqu'à présent pour la première insolation n'étant pas adapté à la gravure de guides longs, pour la suite des études, un nouveau masque a été conçu à l'aide du logiciel Klayout avec une large gamme de largeurs de guide, comprises entre 10 et 500 μm , chaque guide étant séparé par des bandes chromées de 500 μm de large (Figure VI.13).

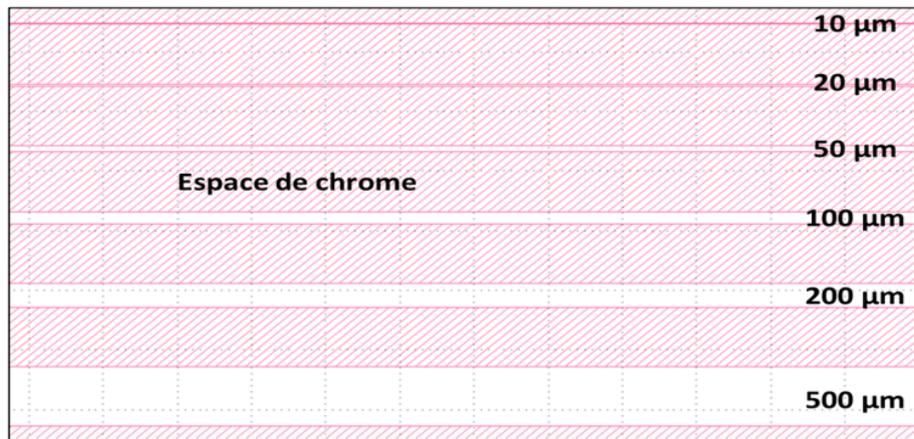


FIGURE VI.13 – Design du nouveau masque réalisé à l'aide du logiciel Klayout; les bandes blanches représentent des motifs de 10 à 500 μm de large et les bandes roses des zones chromées.

Après avoir vérifié que, en utilisant ce nouveau masque, la gravure des différentes dimensions était conforme avec les études précédentes, nous avons ensuite extrapolé les résultats à une architecture guide canal / réseau de diffraction sur la sous-couche de gaine à base de résine EETMOS. Les différentes caractérisations de la structure finale sont représentées sur la Figure VI.14. La photographie de l'échantillon montre un certain gradient de lavage des réseaux de diffraction, toujours du haut vers le bas, mais s'étendant également de la gauche vers la droite de l'échantillon. Ainsi, la zone haute diffractante montre que la gravure des réseaux de diffraction est localisée sur les guides, alors qu'elle ne l'est plus sur la zone en bas à droite. Dans la zone où les réseaux sont bien gravés (zone haute), la caractérisation des différentes structures montre qu'on retrouve des hauteurs similaires aux essais sans couche de gaine, soit une hauteur d'environ 215 nm pour les guides, quelle que soit leur largeur, et d'environ 220 nm pour les réseaux de diffraction avec une largeur à mi-hauteur d'environ 1 μm . La photographie en insert de la Figure VI.14 montre aussi que, dans cette zone haute (rectangle en rouge), les réseaux sont gravés sur toute la largeur du rectangle, soit sur environ 5 mm.

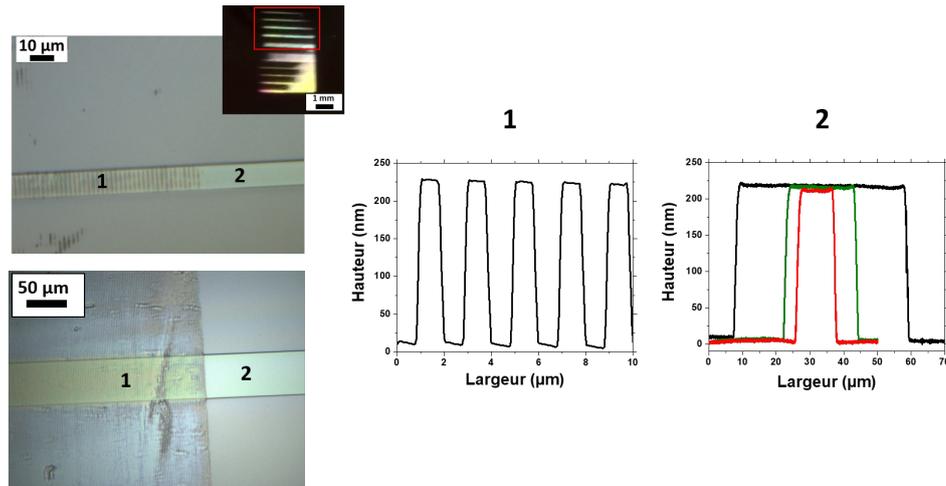


FIGURE VI.14 – Microscopie optique d’un guide de 10 μm (haut) et de 50 μm (bas) de large avec en insert la photographie de la zone diffractante. Profil AFM des réseaux de diffraction (1) et profilométrie des guides (2). Le rectangle rouge indique la zone où les réseaux sont gravés sur une longueur de 5 mm.

Les causes du gradient de lavage des réseaux de diffraction demeurent inconnues à ce stade et, pour nous en affranchir, nous avons décidé de nous focaliser sur la zone haute où les réseaux et les guides apparaissent conformes. Par la suite, nous avons étudié la capacité de guidage lumineux de notre architecture sur silicium, tout d’abord en couplant la lumière par la tranche des guides, puis par couplage *via* les réseaux de diffraction.

VI.4 Mesures en mode guidé

VI.4.1 Couplage par la tranche

VI.4.1.1 Profil des modes guidés et longueurs de propagation

Afin de connaître le profil des modes guidés, nous avons tout d’abord étudié une structure simplifiée sans réseau de diffraction pour savoir s’il était possible d’injecter de la lumière à travers notre couche guidante et également optimiser l’extraction du signal. Cette étude préliminaire a permis dans un premier temps d’évaluer la longueur de propagation maximale possible pour notre structure et ainsi valider une longueur de guide. Le banc optique et le protocole de mesure utilisés pour cette étude sont présentés dans le chapitre II.

Le couplage par la tranche a été effectué à l'aide d'une fibre lentillée de 2 μm de diamètre et, pour des raisons pratiques, avec une source émettant à 633 nm. Cette longueur d'onde est donc légèrement supérieure à celle utilisée pour les simulations, c'est-à-dire la longueur d'onde d'émission du fluorophore Rudpp (610 nm). L'observation en sortie de guide a été réalisée à travers un objectif X100. Pour cette étude, les échantillons ont été clivés et polis en entrée et en sortie des guides pour étudier la propagation lumineuse sur des longueurs de 1 et 2 mm. Cependant, aucun signal n'ayant pu être obtenu pour des guides de 2 mm de long, l'étude qui suit a été réalisée sur des guides de 1 mm. Cette observation indique tout d'abord des pertes de propagation lumineuse importantes. Toutefois, la faible longueur de propagation en découlant n'est pas réhibitoire puisque plusieurs travaux ont montré qu'une telle longueur était suffisante pour proposer des dispositifs de biocapteur fonctionnant en configuration guide d'onde [7, 8].

La Figure VI.15 illustre le profil des modes guidés pour deux guides de 10 et 50 μm de large. On observe plusieurs spots lumineux correspondant à différents modes se propageant de façon confinés dans le guide, ainsi que des halos diffus de faible intensité correspondant à la lumière se propageant de façon non confinée dans la sous-couche de gaine et dans le superstrat (air). Pour un guide de 10 μm de large (Figure VI.15A), la lumière se propageant est efficacement confinée latéralement. La densité de lumière est donc élevée et on observe un contraste lumineux important par rapport à la lumière se propageant à l'extérieur du guide. Lorsque la largeur du guide augmente, la lumière s'y propageant est moins bien confinée latéralement et la densité lumineuse est plus faible. Pour un guide de 50 μm de large (Figure VI.15B), le contraste lumineux avec le milieu extérieur est donc fortement atténué et il n'est plus possible de distinguer le signal se propageant dans le cœur du guide de celui se propageant hors du guide.

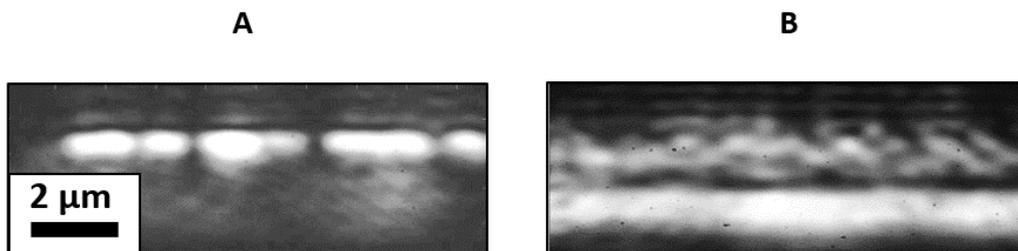


FIGURE VI.15 – Exemples de profils des modes guidés observés à la sortie de guides de 10 μm (A) et de 50 μm de large (B) avec un objectif X100 et une excitation par la tranche à l'aide d'une fibre lentillée de 2 μm de diamètre.

Le cliché optique en insert de la Figure VI.16 illustre la lumière visualisée en vue de dessus au cours de la propagation du signal dans un guide de 10 μm de large. Cette vue de dessus permet de visualiser en partie les pertes lumineuses dans l'air. Ces pertes sont causées par la

qualité imparfaite du guide, i.e. un défaut de confinement vertical du signal se propageant dans l'axe du guide. Les clichés optiques ont été analysés afin de quantifier l'intensité lumineuse en vue de dessus. Pour chaque mesure, cette analyse a été effectuée six fois en injectant la lumière en différents points d'entrée d'un même guide (décalage latéral de la fibre), et l'intensité a été évaluée en moyennant sur les six mesures. Le résultat est illustré dans le graphe de la Figure VI.16. Dans la zone d'injection du signal lumineux (zone 1 dans le cliché en insert), on observe un spot lumineux qui correspond à la réfraction de la fibre et ne doit pas être pris en compte pour l'analyse de l'image. À 1,5 mm, la Figure VI.16 illustre également un signal lumineux qui correspond à la réflexion sur l'objectif. Dans les analyses suivantes, on se focalisera uniquement sur la propagation dans le guide (zone 2 dans le cliché en insert) et l'origine en x sera définie à partir de la position du pic le plus intense observé en entrée de guide.

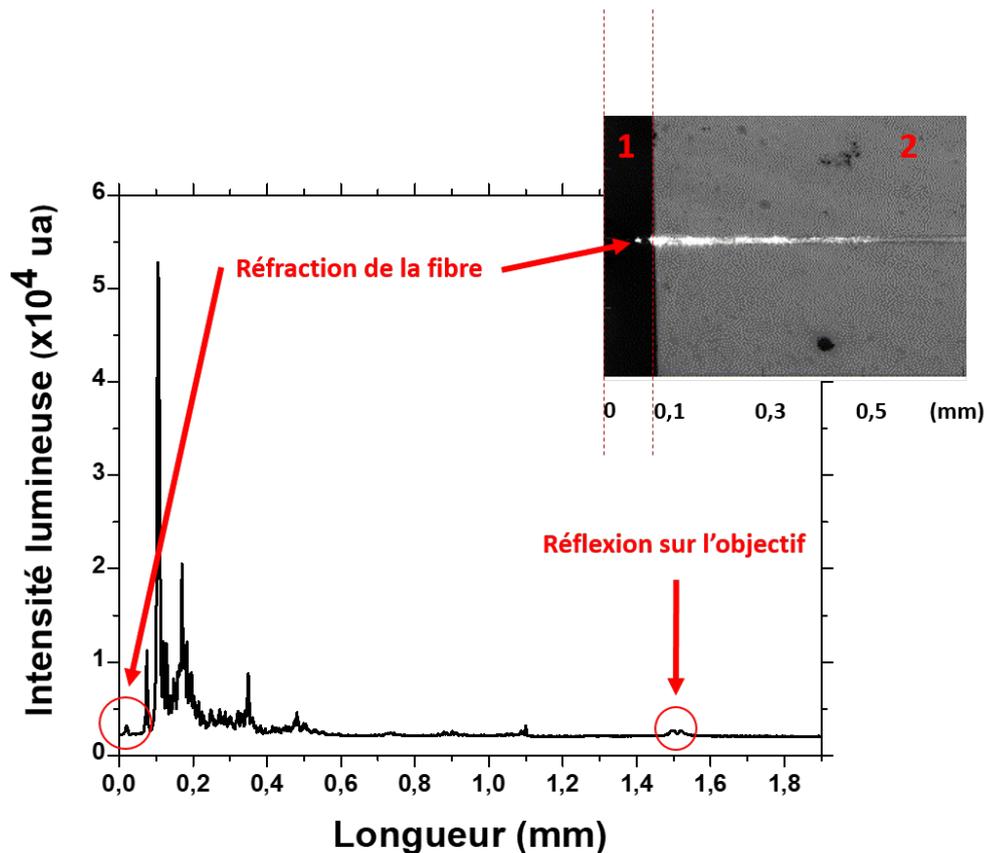


FIGURE VI.16 – Profil d'intensité lumineuse observée en vue de dessus lors de la propagation dans un guide de 10 µm de large et, en insert, cliché optique de l'intensité lumineuse en vue de dessus.

A qualité de guide équivalente (i.e. pertes verticales équivalentes), plus le signal se propageant dans le guide est intense, plus la lumière observée en vue de dessus sera intense. La vue de dessus procure donc une illustration indirecte de la longueur de propagation lumineuse permettant de comparer des guides de largeur variable (Figure VI.17). Toutefois, il ne s'agit que d'une longueur

apparente qui sous-estime la propagation réelle. En effet, en raison des pertes optiques lors de la propagation lumineuse, le signal en bout de guide n'est plus assez intense pour que l'on puisse encore observer les pertes lumineuses en vue de dessus. En l'occurrence, les vues de dessus suggèrent une extinction de la lumière après une propagation sur quelques centaines de microns, alors que les images en sortie de guide montrent que la lumière est encore propagée après un trajet de 1 mm (Figure VI.15).

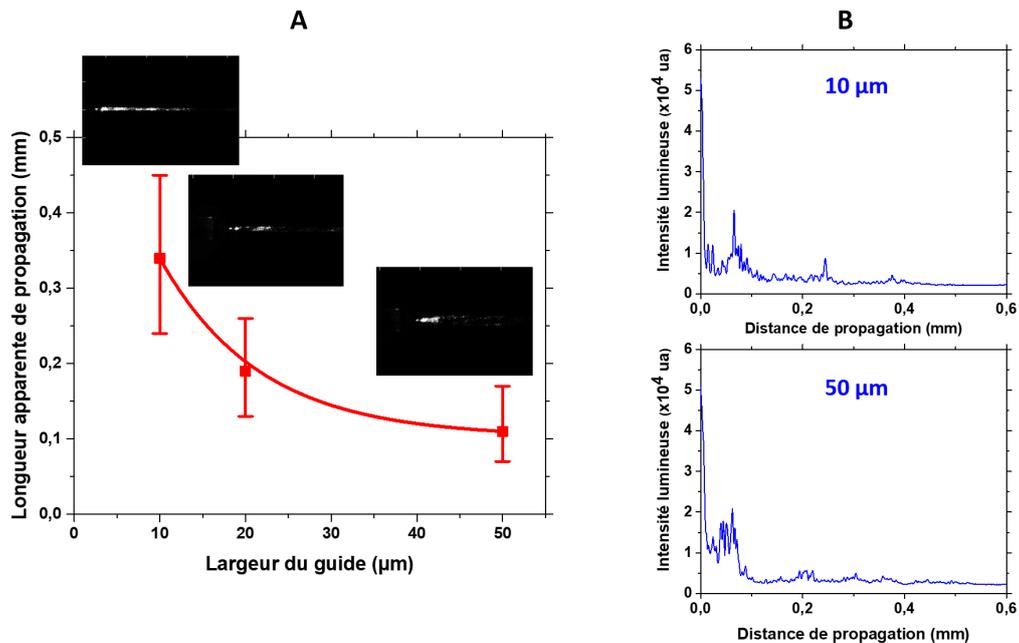


FIGURE VI.17 – Représentation graphique de la longueur apparente de propagation en fonction de la largeur du guide (A) et variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance de propagation pour des guides de 10 et 50 µm de large (B). Dans (A), les clichés optiques illustrent l'intensité lumineuse en vue de dessus de guides de différente largeur.

Sur la Figure VI.17A, pour chaque largeur de guide, la valeur représentée et la barre d'erreur correspondent à des mesures sur trois guides différents. Cette représentation indique que la distance apparente de propagation diminue lorsque la largeur du guide augmente. Ceci provient d'une réduction du confinement latéral de la lumière. A qualité de guide équivalente, la densité de lumière étant moins élevée dans un guide large, le signal lumineux va s'atténuer plus rapidement au cours de sa propagation. Ceci est confirmé par l'intensité lumineuse visualisée en sortie d'un guide de 1 mm de long qui est bien plus faible pour une largeur de 50 µm par rapport à une largeur de 10 µm (Figure VI.15). Les barres d'erreur sur la Figure VI.17A indiquent également un certain manque de reproductibilité dans les mesures. La difficulté de coupler efficacement la fibre d'injection avec le guide de faible épaisseur est probablement à l'origine de ce manque de reproductibilité et de la faible longueur de propagation d'environ 1 mm. Les vues de dessus représentées par les clichés optiques sur la Figure VI.17A indiquent aussi que le signal se propage

de façon discontinue dans les guides. Cet aspect est mis en évidence dans la Figure VI.17B qui illustre la variation d'intensité mesurée à partir des vues de dessus au cours de la propagation lumineuse. Indépendamment d'une diminution progressive de l'intensité intrinsèquement liée aux pertes de propagation dans le guide, on observe des pics d'intensité maximale séparés par des zones où l'intensité est extrêmement faible. Ces observations sont discutées dans ce qui suit.

VI.4.1.2 Influence des stries

Comme expliqué dans le chapitre 4, la sous-couche de gaine présente des stries radiales. Une cause possible de l'alternance de maxima et de minima d'intensité illustrée dans la Figure VI.17B repose probablement sur la présence de ces stries. Cette hypothèse est supportée par les clichés optiques de la Figure VI.18. Le cliché de la Figure VI.18A (guide de 200 μm de large) montre tout d'abord que les extrema d'intensité s'alignent parfaitement sur les stries. Les deux clichés de la Figure VI.18B illustrent quant à eux le signal se propageant dans un guide de 20 μm de large et celui se propageant uniquement dans la sous-couche de gaine (après avoir décalé horizontalement de quelques microns la fibre d'injection en entrée du guide). Dans ce deuxième cas, la lumière se propageant n'étant pas confinée, le signal est moins intense que celui se propageant dans le guide et il tend à s'élargir au cours de la propagation lumineuse. Ces clichés ne permettent pas de distinguer les stries mais on observe dans les deux cas une extinction progressive de la lumière pondérée par l'alternance de maxima et de minima d'intensité, et ces extrema sont observés pour des distances de propagation identiques dans le guide et dans la sous-couche de gaine. Cette observation montre que les extrema d'intensité dans le guide et hors du guide sont liés à un même effet qu'on peut une nouvelle fois attribuer à l'influence des stries traversant le guide et une zone voisine non recouverte par le guide.

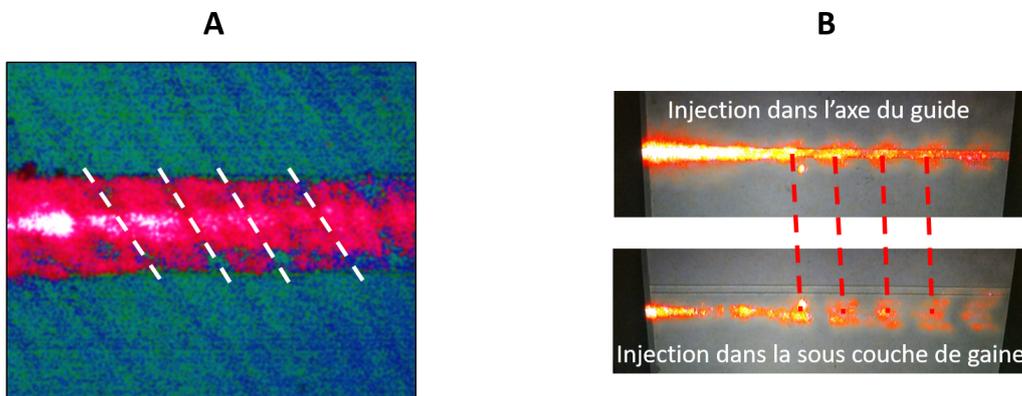


FIGURE VI.18 – Clichés optiques de la propagation lumineuse observée en vue de dessus sur un guide de 200 μm de large (A) et en injectant la lumière dans un guide de 20 μm de large et dans la sous-couche de gaine (B).

Les études antérieures ont montré que les stries de la sous-couche de gaine se traduisent par des reliefs présentant une pseudo-périodicité d'environ $150\ \mu\text{m}$ et une profondeur de $170 \pm 60\ \text{nm}$ (chapitre IV). Globalement, cette profondeur est proche de l'épaisseur du guide qui est d'environ $200\ \text{nm}$. Par ailleurs, nos études ont montré que la couche guidante TiBzAc épouse les reliefs de la sous-couche de gaine (non illustré ici). Le guide gravé sur la sous-couche de gaine peut donc être schématisé par la vue en coupe de la Figure VI.19 (la profondeur des stries a été sous-estimée pour des raisons de clarté).

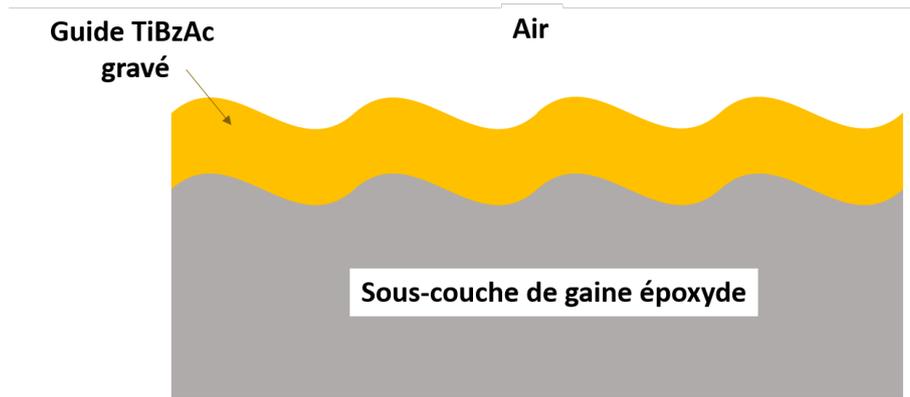


FIGURE VI.19 – Schéma en coupe d'une couche TiBzAc gravée sur une sous-couche de gaine présentant des stries radiales.

Le couplage de la fibre optique avec le guide peut à son tour être illustré schématiquement par la Figure VI.20 en utilisant le modèle d'un guide courbe (notion présentée dans le chapitre II). Dans ce modèle, la lumière va suivre les reliefs doux du guide et s'échappera du cœur du guide vers l'air ou vers le substrat selon qu'elle se propage respectivement vers un sommet ou vers un creux. Les vues de dessus vont donc rendre compte des pertes correspondant aux sommets du guide et les courbes d'intensité en vue de dessus vont ainsi plus ou moins s'aligner sur les stries de la couche époxyde comme illustré dans les clichés optiques de la Figure VI.18.

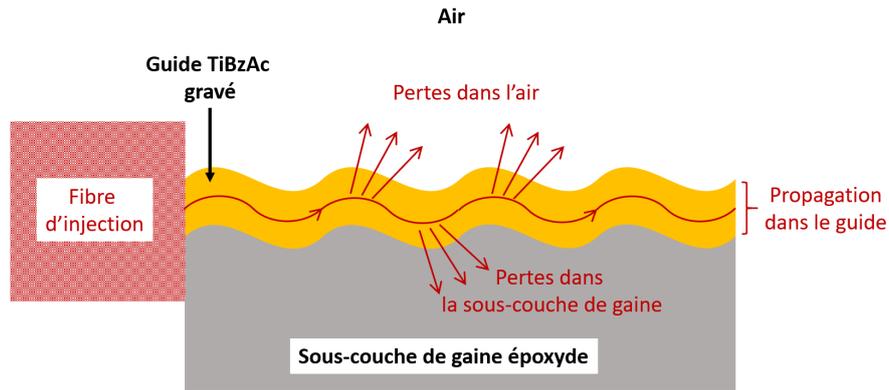


FIGURE VI.20 – Illustration du couplage de la fibre optique avec un guide canal et propagation lumineuse en fonction d'un modèle de guide courbe.

Les stries peuvent ainsi expliquer les observations en vue de dessus illustrées dans la Figure VI.17B. Outre la difficulté de coupler la fibre avec le guide, elles contribuent probablement aussi au manque de reproductibilité des mesures et à des pertes optiques conduisant à une faible longueur de propagation de 1 mm. Comme mentionné au chapitre IV, les stries de la sous-couche de gaine pourraient probablement être réduites, voire éliminées, par une optimisation du protocole d'élaboration de la couche EETMOS. Par exemple, il a été montré que ce phénomène connu pouvait être contourné en utilisant un solvant peu volatil tel que le propylène glycol [9]. Toutefois, cette optimisation consommatrice de temps n'a pas été testée dans ce travail afin de progresser plus efficacement dans les objectifs. Par ailleurs, l'effet des stries n'exclut pas la possibilité de valider le couplage de la lumière *via* des réseaux de diffraction. Ce couplage est abordé dans la suite.

VI.4.2 Couplage par les réseaux de diffraction

VI.4.2.1 Modélisations

Nous avons modélisé une architecture simplifiée dans laquelle la lumière se propageant dans le cœur d'un guide canal en polarisation TE à une longueur d'onde de 610 nm est ensuite extraite vers le milieu extérieur par découplage *via* un réseau de diffraction, comme schématisé sur la Figure VI.21. Cette architecture simplifiée est évidemment encore éloignée de nos objectifs à long terme qui ambitionnent des réseaux en entrée et en sortie de guide mais, dans le cadre

de cette thèse, elle doit nous permettre de fournir une première preuve de concept et de poursuivre les études visant à des mesures de fluorescence en mode guidé. Il convient de noter que cette architecture simplifiée peut en réalité être envisagée pour des applications de capteurs en configuration guide d'onde. Par exemple, certains auteurs ont proposé un capteur où la lumière est injectée et extraite à travers un même réseau de diffraction, positionné à l'entrée d'un guide d'onde planaire, et où elle subit une rétro-réflexion sur la face de sortie du guide [10].

Les modélisations utilisées dans ce qui suit reprennent les principes théoriques expliqués dans le chapitre II. Notons que cette configuration est l'inverse de la structure qui sera étudiée par la suite, où la lumière sera couplée par les réseaux de diffraction puis propagée dans le guide, mais le logiciel de simulation utilisé ici permet uniquement de modéliser l'interaction lumineuse avec le guide d'onde suivant la configuration de la Figure VI.21. Cependant, d'après le principe du retour inverse de la lumière, on peut en déduire que les conclusions tirées de la modélisation peuvent être extrapolées à la configuration testée expérimentalement. Ces simulations, basées sur l'exploitation de l'équation II.26 (loi des réseaux) [11] et sur la méthode AFMM (voir chapitre II) [12, 13], ont permis de déterminer les angles pour lesquels la lumière peut-être extraite vers le milieu extérieur et, par extrapolation, permettent d'estimer la gamme d'angles d'incidence favorisant une injection optimale de la lumière *via* les réseaux de diffraction dans le guide.

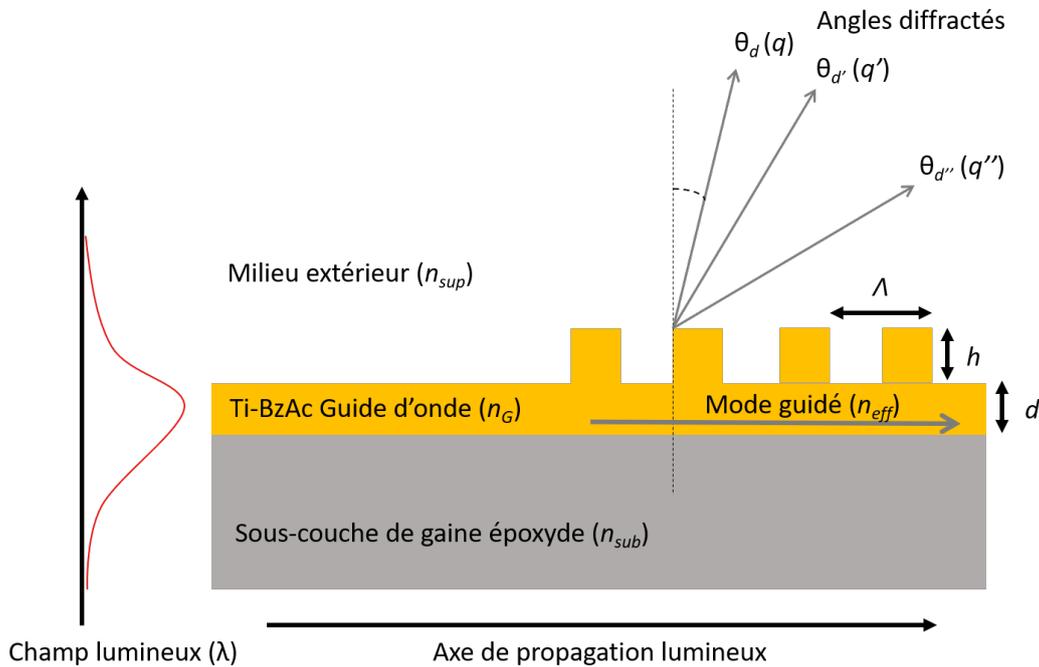


FIGURE VI.21 – Schéma en coupe de l'architecture considérée pour les modélisations, avec h la hauteur des réseaux et θ_d les angles correspondant à la lumière découpée à travers les réseaux de diffraction.

La modélisation optique montre tout d'abord qu'une longueur de réseau de $100 \mu\text{m}$ (i.e. 50 motifs avec une période de $2 \mu\text{m}$) est suffisante pour diffracter environ 90% de la lumière se propageant dans le guide. Comme mentionné précédemment et illustré dans la Figure VI.14, cette longueur est facilement obtenue dans nos conditions expérimentales et elle a été utilisée pour une modélisation ultérieure. La Figure VI.22 illustre le profil d'intensité extraite dans le cas de réseaux photogravés sur un guide canal de 200 nm de hauteur et présentant une hauteur de 200 nm et un profil trapézoïdal avec une pente de 45° . Ces conditions correspondent globalement aux propriétés opto-géométriques réelles des architectures guide canal / réseau de diffraction élaborées dans ce travail. Dans cette figure, les données ont également été comparées à celles que l'on pourrait obtenir avec un réseau théorique infini selon la loi des réseaux. Pour une hauteur de réseau fixée, la loi des réseaux permet de calculer un angle d'extraction (ou d'incidence) de 45° correspondant à un ordre diffracté $q = 3$ conformément à l'équation II.26 du chapitre II, mais ce calcul ne prend pas en compte le profil réel des réseaux. Comme illustré dans la Figure VI.22, la période des réseaux ($2 \mu\text{m}$) étant grande devant la longueur d'onde utilisée (610 nm), il existe plusieurs ordres excités correspondant à différents angles d'extraction et, pour chacun d'entre eux, l'intensité lumineuse est caractérisée par un profil plus ou moins gaussien avec une largeur à mi-hauteur de plusieurs degrés. Toutefois, la modélisation montre que, en tenant compte des propriétés opto-géométriques réelles de notre architecture, l'extraction de la lumière la plus efficace est obtenue selon un angle θ_d d'environ 43° , soit un angle très proche de celui déduit de la loi des réseaux (45°). C'est donc l'angle d'incidence théorique de 45° qui sera fixé pour la suite des expérimentations.

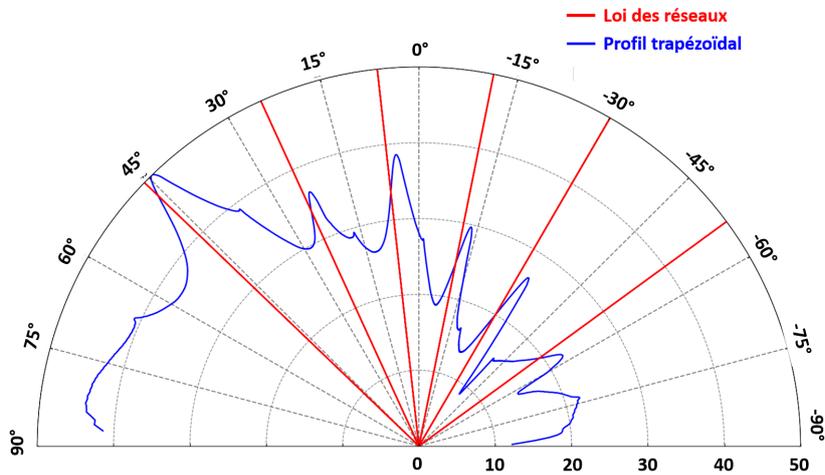


FIGURE VI.22 – Profil d'intensité de la lumière ($\lambda = 610 \text{ nm}$) extraite à travers un réseau de diffraction de largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$, d'après la représentation schématique de la Figure VI.21, pour une hauteur de réseau de 200 nm et un profil trapézoïdal avec une pente de 45° . L'intensité lumineuse a été normalisée à partir de la valeur maximale obtenue pour un angle de diffraction d'environ 45° . Les traits rouges correspondent aux valeurs théoriques obtenues à partir de la loi des réseaux.

VI.4.2.2 Profils des modes guidés

Le couplage des guides canaux par les réseaux de diffraction a été évalué en utilisant le banc optique décrit dans le chapitre II. La lumière est injectée à l'aide d'une fibre de 4 μm de diamètre (monomode à 633 nm) avec un angle d'incidence de 45° et une source émettant à 633 nm, soit une longueur d'onde très proche de celle utilisée pour la simulation. Ce couplage a été étudié à travers un réseau de diffraction ($> 100 \mu\text{m}$ de long et avec une largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$) gravé sur des guides de 1 mm de long et de 10 à 50 μm de large, et le signal lumineux a été récolté à partir de la face de sortie préalablement polie. Comme expliqué précédemment, il s'agit ici d'une configuration inverse par rapport à celle modélisée et représentée sur la Figure VI.21. Dans ce travail, nous n'avons pas utilisé de source polarisée et la détection a été effectuée sans sélection de polarisation. La Figure VI.23 illustre le signal émergent de guides d'ondes canaux de différentes largeurs et les profils de lumière verticaux et horizontaux correspondants à la sortie d'un guide canal d'une largeur de 10 μm . Ces données traduisent différents modes guidés, se propageant dans le cœur des guides, et leurs interférences (Figure VI.23a-c). D'une part, elles confirment que les guides sont monomodes dans la direction verticale (Figure VI.23d), même si la hauteur du spot est supérieure à l'épaisseur du guide d'onde en raison de la diffraction de la lumière sur la face de sortie (voir l'élargissement d'intensité en bas du pic sur la Figure VI.23d). Pour rappel, dans ce travail, les guides canaux sont gravés sur des monocouches, donc il en résulte une faible épaisseur du cœur de guide de l'ordre de 200-220 nm. Ainsi, seul le mode vertical fondamental (TE ou TM) peut se propager dans l'épaisseur de ces guides d'ondes très minces. D'autre part, les données confirment que les guides canaux sont multimodes dans la direction latérale et les modes guidés observés semblent être répartis sur une largeur qui correspond étroitement à celle des guides comme le montre la Figure VI.23d. Dans cette figure, le profil lumineux est illustré uniquement pour un guide de 10 μm de large, mais nous avons pu obtenir le même type de profil pour des largeurs plus importantes (20 et 50 μm). La seule différence à noter est que le nombre de modes latéraux augmente avec la largeur du guide. Toutes ces caractéristiques démontrent que le réseau de diffraction permet l'injection de la lumière dans les guides avec un confinement efficace des modes guidés dans les directions verticale et latérale.

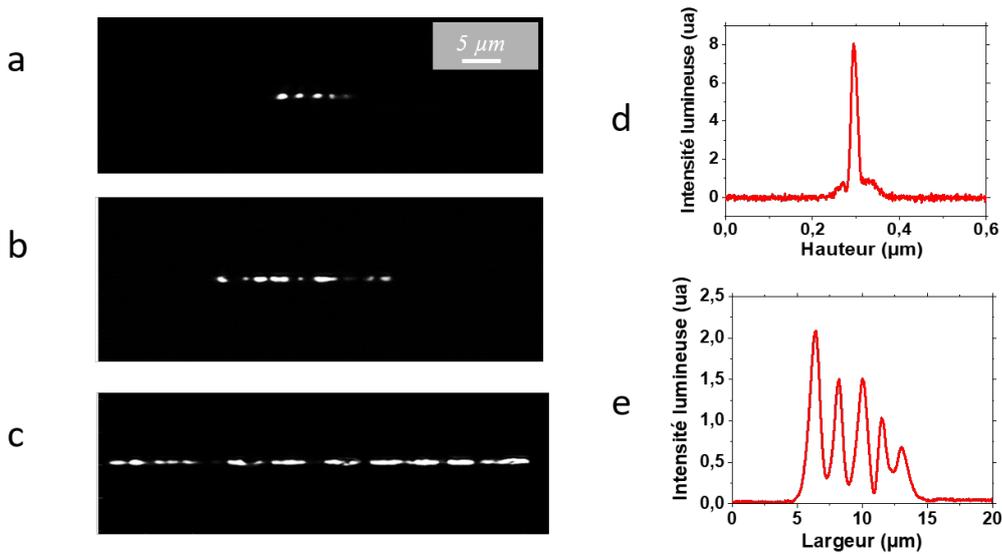


FIGURE VI.23 – Illustration du signal récolté en sortie d'un guide de 1 mm de long et de 10 μm (a), 20 μm (b) et 50 μm de large (c) après injection lumineuse à travers des réseaux de diffraction (la barre d'échelle est la même pour toutes les images), et profil d'intensité vertical (d) et latéral (e) en sortie d'un guide de 10 μm de large.

L'intensité globale de la lumière émergente des guides d'ondes a été intégrée à l'aide du logiciel MATLAB. L'évaluation des guides d'une largeur comprise entre 10 et 50 μm a montré que l'intensité de la lumière émergente se situait dans une plage assez étroite de $\pm 15\%$. Cette observation indique tout d'abord une reproductibilité raisonnable de nos conditions expérimentales. En outre, ces résultats permettent de conclure que l'efficacité du couplage *via* les réseaux de diffraction dans des guides canaux n'est pas influencée de manière significative par la largeur du guide canal et que l'intensité globale de la lumière se propageant dans les guides d'onde multimodes reste identique quel que soit le nombre de modes guidés et leurs interférences.

Dans cette étude, le positionnement spatial de la fibre d'injection n'a pas pu être optimisé, mais des mesures ponctuelles ont permis d'évaluer la tolérance sur l'angle d'injection. Pour rappel, le banc optique utilisé pour ces mesures a été spécialement adapté pour pouvoir injecter la lumière avec un certain angle d'incidence et le positionnement initial de la fibre se fait à l'aide d'un rapporteur orienté perpendiculairement à l'échantillon. On estime ainsi que l'erreur de positionnement est de $\pm 2^\circ$. En revanche, une fois que la fibre est positionnée avec un angle donné, il est possible de faire varier cet angle d'environ $\pm 10^\circ$ à l'aide d'un sabot micro-positionneur. L'angle d'injection a donc été initialement fixé à 45° , puis il a été balayé entre 41° et 53° . La Figure VI.24 représente la variation d'intensité mesurée à la sortie d'un guide de 50 μm de large en fonction de cet angle. Cette figure montre que l'intensité lumineuse en sortie de guide suit globalement une tendance gaussienne avec un optimum d'intensité compris entre 45° et

49°, ce qui illustre une tolérance de positionnement angulaire de plusieurs degrés. Cet optimum semble légèrement supérieur à celui déduit de la simulation mais, compte tenu de l'erreur de positionnement angulaire de la fibre ($\pm 2^\circ$), on peut tout de même considérer qu'il existe un accord raisonnable entre théorie et expérimentation. Il est aussi possible que la simulation optique ne rende pas parfaitement compte du profil trapézoïdal des réseaux, ce qui devrait faire l'objet d'affinements ultérieurs. Notons que la détermination précise de cet optimum est également compliquée par le fait que le profil gaussien illustré sur la Figure VI.24 est modulé par l'alternance de maxima et de minima d'intensité. Ces extrema pourraient être attribués à des phénomènes d'interférences constructives et destructives dues aux stries de la sous-couche de gaine.

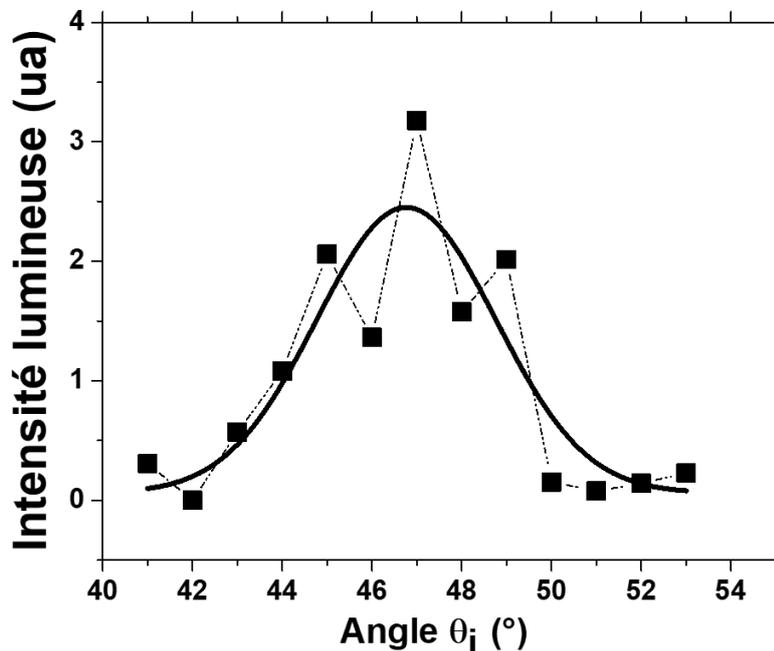


FIGURE VI.24 – Tolérance angulaire de l'injection lumineuse à travers les réseaux de diffraction.

VI.5 Conclusion

Ce travail nous a permis de mettre au point des protocoles conduisant tout d'abord à la gravure séparée de guides canaux et de réseaux de diffraction, puis à leur association sous la forme d'une architecture micro-structurée. Malgré des problématiques demandant encore certaines optimisations (e.g. gradient de lavage des réseaux), ces études mettent en évidence tout le potentiel d'une résine sol-gel photogravable TiBzAc. Elles ont par ailleurs, fourni une première

preuve de concept d'un couplage lumineux efficace dans des guides canaux par des réseaux dans une architecture micro-structurée totalement réalisée par voie sol-gel, ce qui à notre connaissance est un résultat inédit dans le domaine. Les résultats mettent également en évidence la bonne concordance entre les études expérimentales et les modélisations. Cette concordance est d'autant plus remarquable que la modélisation a été effectuée sur une configuration inverse à celle utilisée pour les expériences. Ainsi, ces travaux montrent que les outils de modélisation utilisés décrivent de manière fiable l'architecture sol-gel et fournissent des informations utiles pour guider les optimisations expérimentales. Cette première preuve de concept a donné lieu à une publication [14] et à plusieurs communications scientifiques. Toutefois, nous avons conclu que la présence des stries sur la sous-couche de gaine pouvait être une cause possible de pertes de propagation importantes qui ont pour conséquence de réduire la longueur des guides canaux à environ 1 mm. Résoudre ce problème de stries serait consommateur de temps et pour cette raison les études se sont poursuivies en utilisant un substrat de verre ayant un indice de réfraction d'environ 1,5 et ne nécessitant donc pas l'utilisation d'une sous-couche de gaine à faible indice. Ces nouvelles études sont présentées dans les chapitres suivants.

Références

- [1] R. Scarmozzino, A. Gopinath, R. Pregla, and S. Helfert. Numerical techniques for modeling guided-wave photonic devices. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 6(1):150–162, Jan 2000.
- [2] X. Wang, C. Yin, and Z. Cao. *Progress in Planar Optical Waveguides*, volume 266. Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [3] B. E. A. Saleh and M. C Teich. *Fundamentals of Photonics*, chapter 1, pages 1–40. John Wiley & Sons, Ltd, 1991.
- [4] Optiwave. Slowly varying envelope approximation. <https://optiwave.com/optibpm-manuals/bpm-slowly-varying-envelope-approximation/>, July 2019.
- [5] S. Briche, Z. Tebby, and D. Riassetto et al. New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO₂ films. *J. Mater. Sci.*, 46(5):1474–1486, mar 2011.
- [6] V. Gâté, Y. Jourlin, F. Vocanson, G. Vercasson O. Dellea, S. Reynaud, D. Riassetto, and M. Langlet. Sub-micrometric patterns written using a DIL method coupled to a TiO₂ photo-resist. *Optical Materials*, 35:1706, jul 2013.
- [7] M. D. Stephens, G. Yuan, K. L. Lear, and D. S. Dandy. Optical and physical characterization of a local evanescent array coupled biosensor: Use of evanescent field perturbations for multianalyte sensing. *Sens. Actuators B Chem.*, 145(2):769–774, mar. 2010.
- [8] M . Oubaha, A. Gorin, C. McDonagh, B. Duffy, and R. Copperwhite. Development of a multianalyte optical sol-gel biosensor for medical diagnostic. *Sens. Actuators B Chem.*, 221:96–103, dec. 2015.
- [9] H. Kozuka, M. Aparicio, and A. Jitianu. *Radiative Striations in Spin-Coating Films*, pages 1–19. Springer International Publishing, jan 2017.
- [10] A. Demeter-Finzi and S. Ruschin. Back-reflecting interferometric sensor based on a single grating on a planar waveguide. *Journal of Optics*, 18(1):015801, nov 2015.
- [11] A. Yariv. *Photonics : optical electronics in modern communications*. New York ; Oxford : Oxford University Press, sixth edition edition, 2007.
- [12] J. P. Hugonin and P. Lalanne. Perfectly matched layers as nonlinear coordinate transforms: a generalized formalization. *J. Opt. Soc. Am. A*, 22(9), Sep 2005.
- [13] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand. Application of the three-dimensional aperiodic Fourier modal method using arc elements in curvilinear coordinates. *J. Opt. Soc. Am. A*, 29(3):367–373, Mar 2012.
- [14] M. Bonnel, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, and M. Langlet. Micro-structuration of a sol-gel architecture for channel waveguide / diffraction grating coupling. *Optical Materials*, 92:36 – 45, jun 2019.

Chapitre VII

Étude de l'architecture guidante sur verre

Sommaire

VII.1	Adaptation du protocole de gravure sur verre	159
VII.2	Validation de l'architecture guidante	160
VII.2.1	Modélisation optique et caractérisation M-Lines	160
VII.2.2	Profils des modes guidés	162
VII.2.2.1	Couplage par la tranche	163
VII.2.2.2	Couplage <i>via</i> les réseaux de diffraction	164
VII.3	Optimisation du positionnement de la fibre	164
VII.3.1	Positionnement angulaire	164
VII.3.2	Positionnement spatial	165
VII.4	Mesures de fluorescence en mode guidé	167
VII.5	Conclusion	173
	Références	175

VII.1 Adaptation du protocole de gravure sur verre

Comme expliqué dans le chapitre VI, les stries de la sous-couche de gaine avaient pour conséquence une faible longueur de propagation. Nous avons donc fait le choix de poursuivre cette étude en utilisant un substrat de verre ne nécessitant pas de sous-couche de gaine. Ces nouvelles études ont dans un premier temps été menées sur des substrats de verre BF33 d'indice de réfraction (1,47 à 633 nm) très inférieur à celui de la résine TiBzAc (1,76 à 633 nm) [1, 2]. Les premiers essais sur substrat de verre ont été réalisés en utilisant le même protocole que précédemment (sans sous-couche de gaine). Mais lors du second dépôt devant conduire à des réseaux de diffraction, un lavage partiel des guides a pu être observé. Nous rappelons qu'à ce stade le dépôt de la seconde couche était effectué directement après une insolation de 40 min de la première couche et qu'aucun post-traitement intermédiaire n'était effectué. Pour des raisons inconnues, ce temps d'insolation n'était donc plus suffisant pour stabiliser la première couche. Le fait d'utiliser un sol contenant un mélange méthanol-butanol peut en partie expliquer cette observation en raison du caractère plus agressif du méthanol comparé à un bain de lavage contenant seulement de l'éthanol. Nous avons donc mis au point un nouveau protocole de photogravure en introduisant un premier développement des guides, comme représenté sur la Figure VII.1. Après la première étape d'insolation de 40 min, un post-traitement classique de 8 min est effectué à 110°C avant de développer les guides dans le bain d'éthanol. Afin de garantir la stabilité de cette gravure, i.e. que les guides ainsi formés ne soient pas solubilisés lors du dépôt de la seconde couche, nous avons choisi d'effectuer un second post-traitement intermédiaire de deux heures à 110°C (Figure VII.1A). Enfin, une seconde couche de TiBzAc est déposée et la deuxième étape destinée à la gravure des réseaux de diffraction se déroule exactement de la même manière que précédemment (Figure VII.1B).

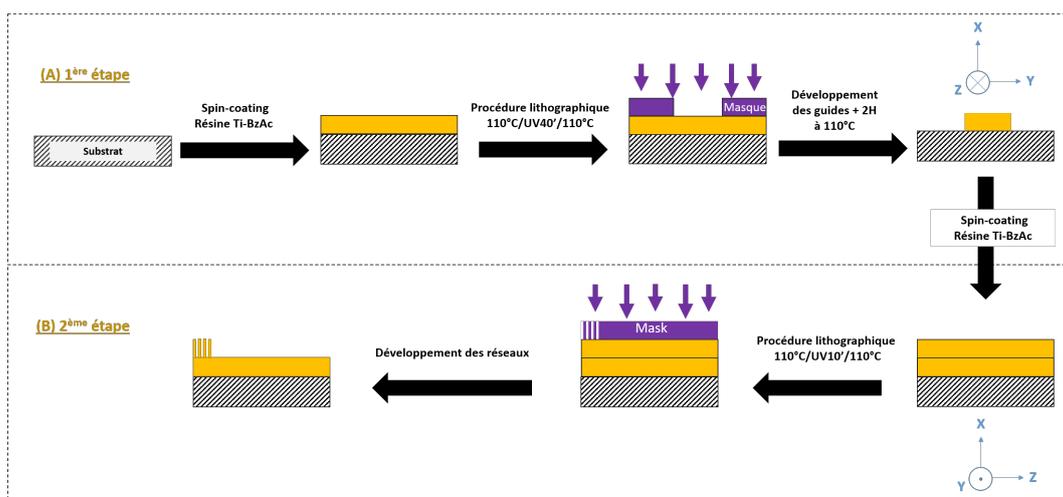


FIGURE VII.1 – Schéma de la procédure de photolithographie par double dépôt / double insolation pour la gravure d'un guide canal à base de TiBzAc sur verre (A) suivi par celle des réseaux de diffraction (B). Dans la seconde étape (B), la vue a été tournée de 90° dans le plan horizontal.

Afin de contrôler la conformité des propriétés opto-géométriques des différentes structures obtenues après ce changement de protocole, de nouvelles caractérisations ont été réalisées et sont représentées sur la Figure VII.2. Comme précédemment (chapitre VI), un gradient de lavage est toujours présent au niveau de la zone de diffraction et il apparaît accentué sur la partie droite du rectangle (photographie en insert de la Figure VII.2). Dans la zone gauche des réseaux de diffraction, la caractérisation des différentes structures montre que la hauteur des guides est d'environ 235 nm quelle que soit leur largeur et une hauteur similaire est obtenue pour les réseaux avec une largeur à mi-hauteur d'environ 1 μm . Le changement de protocole n'a donc que très peu d'impact sur les différentes dimensions obtenues puisque l'épaisseur des guides et des réseaux de diffraction est similaire, ce qui prouve que la gravure des réseaux a pu se faire sur toute l'épaisseur de la couche. Nous avons décidé de poursuivre cette étude en nous focalisant arbitrairement sur la zone gauche où les réseaux semblent gravés conformément sur les guides.

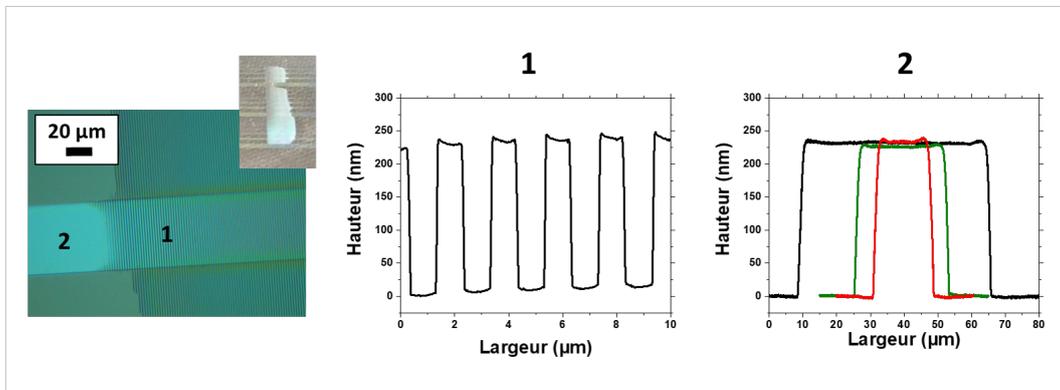


FIGURE VII.2 – Microscopie optique d'un guide de 50 μm de large avec en insert la photographie de la zone diffractante, et profil AFM des réseaux de diffraction (1) et des guides (2).

VII.2 Validation de l'architecture guidante

VII.2.1 Modélisation optique et caractérisation M-Lines

Une modélisation optique sur verre a été réalisée dans les mêmes conditions que celle présentée au chapitre VI [3–5], i.e. longueur d'onde de 610 nm en mode TE et réseaux trapézoïdaux de 200 nm de hauteur sur des guides canaux de même hauteur. La Figure VII.3 illustre cette modélisation ainsi que les valeurs d'angle théoriques déduites de la loi des réseaux. On peut tout d'abord noter que les valeurs théoriques sont tout à fait similaires à celles obtenues pour un substrat de silicium avec une couche tampon (Figure VI.22). De même, la modélisation conduit à des intensités lumineuses identiques en profil et position angulaire à celles déduites de la si-

mulation sur silicium. En particulier, l'extraction de la lumière la plus efficace est obtenue selon un angle d'environ 43° pour un ordre diffracté $q=3$. Cette similarité entre les deux substrats s'explique par le fait que l'indice de réfraction entre le verre BF33 (1,47 à 633 nm) est relativement proche de celui de la sous-couche de gaine utilisée dans le cas du silicium (1,53 à 633 nm). D'après la loi des réseaux, on sait que l'angle d'extraction varie avec l'indice effectif. Mais ici, la faible différence d'indice de réfraction entre le verre et la sous-couche de gaine, et le fait que ces indices soient très inférieurs à celui de la résine TiBzAc, font que l'indice effectif ne variera pas significativement et qu'il n'aura donc pas d'influence sur cet angle.

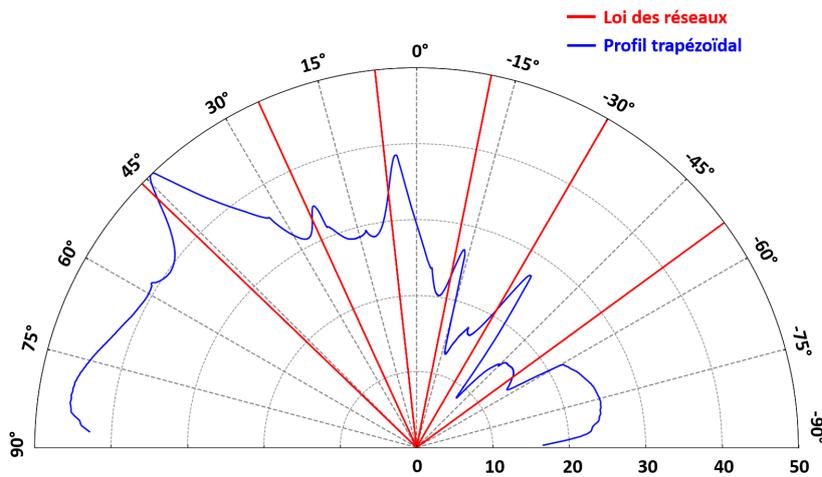


FIGURE VII.3 – Profil d'intensité de la lumière ($\lambda = 610 \text{ nm}$) extraite à travers un réseau de diffraction de largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$, d'après la représentation schématique de la Figure VI.21, pour une hauteur de réseau de 200 nm et un profil trapézoïdal avec une pente de 45° . L'intensité lumineuse a été normalisée par rapport à la valeur maximale obtenue pour un angle d'environ 43° . Les traits rouges correspondent aux valeurs théoriques obtenues à partir de la loi des réseaux.

Dans le cas d'un dépôt sur verre, une caractérisation par spectrométrie M-Lines était envisageable. Mais, l'indice du prisme disponible (1,78 à 633 nm) étant trop proche de celui de la couche guidante (1,76 à 633 nm), nous avons préféré utiliser une technique de mesure exploitant les réseaux de diffraction pour coupler le champ évanescent à l'intérieur du guide. On a pu voir précédemment que, la période des réseaux ($2 \mu\text{m}$) étant grande devant la longueur d'onde de mesure (ici 633 nm), plusieurs ordres de diffraction vont être excités et chaque ordre diffracté donnera lieu à des taches correspondant à l'énergie découplée via les réseaux. Si l'angle incident est compatible avec le couplage lumineux dans le guide, alors l'énergie sera propagée par le mode guidé et, puisque cette énergie ne sera pas découplée via les réseaux mais guidée dans le cœur du guide, cela se traduira par l'apparition de lignes noires au centre des taches de diffraction. Pour faciliter la mesure, les réseaux de diffraction ont été gravés sur une couche pleine plaque qui sera assimilée à un guide plan. Les mesures ont été réalisées en réflexion et en transmission pour les

deux modes de polarisation TE et TM. Les angles mesurés dans ces différentes conditions sont répertoriées dans le Tableau VII.1. En mode TE, quelle que soit la méthode de mesure utilisée, trois lignes noires ont été observées alors que, en mode TM, deux lignes noires en réflexion et seulement une ligne noire en transmission apparaissent. D'après la loi des réseaux, pour chaque angle mesuré et en faisant varier l'ordre de diffraction, l'indice effectif de la couche guidante à 633 nm est de 1,58 en mode TE et de 1,53 en mode TM. Dans un premier temps, on peut souligner la bonne concordance entre les mesures réalisées en réflexion et en transmission et il est également à noter que, pour un angle mesuré d'environ 39° et 35° respectivement en mode TE et TM, l'indice effectif calculé de la couche guidante correspond à un ordre diffracté $q=3$. Cet ordre diffracté concorde donc bien avec celui déduit de la modélisation optique sur verre et sur silicium. Par contre, l'angle optimal de 43° déduit de la modélisation en mode TE étant à comparer avec la valeur mesurée de 39° du Tableau VII.1, il existe donc une légère divergence entre ces deux valeurs. Cette divergence demeure inexpliquée à ce stade. Il faut en effet noter que, contrairement aux mesures par injection fibrée présentées au chapitre précédent, l'incertitude angulaire ne peut plus être incriminée puisque la précision du goniomètre utilisé pour les mesures M-Lines est de $\pm 0,01^\circ$. Ici encore, il est possible que la simulation ne rende pas parfaitement compte du profil trapézoïdal des réseaux.

TABLE VII.1 – Angles mesurés à partir des M-Lines d'un guide plan à base de résine TiBzAc déposé sur un substrat de verre BF33 et excité via un réseau de diffraction. Mesures réalisées pour les deux modes de polarisation TE et TM.

Ligne noire	Angle mesuré en réflexion		Angle mesuré en transmission	
	TE	TM	TE	TM
1 ^{ère}	38,8	35,1	38,4	35,1
2 ^{ème}	17,7	15	17,5	Non observée
3 ^{ème}	0,86	Non observée	0,98	Non observée

VII.2.2 Profils des modes guidés

Dans le chapitre précédent (paragraphe VI.4.2.2), on a pu démontrer que la largeur du guide canal n'avait pas d'influence significative sur l'efficacité du couplage via les réseaux de diffraction. Ainsi, pour faciliter la suite de l'étude, nous nous sommes focalisés sur des guides canaux présentant une largeur de 50 μm . Comme expliqué précédemment, jusqu'à présent nous avons utilisé un substrat de verre BF33. Mais le clivage/polissage sur ce type de verre s'est avéré complexe et il pouvait entraîner dans certain cas une usure accélérée de la lame de polissage engendrant une altération des faces d'entrée et de sortie du guide et nuisant donc à l'injection du signal lumineux par la fibre et à la collecte de ce signal en sortie de guide. Nous avons donc

poursuivi cette étude sur des lames en verre sodocalcique pour lesquelles aucune difficulté de clivage/polissage n'a été rencontrée. Il est à noter que l'indice de réfraction de ce substrat ($\sim 1,52$ à 633 nm) est extrêmement proche de celui de la sous-couche de gaine époxyde utilisée dans le cas d'un substrat de silicium ($\sim 1,53$ à 633 nm), ce qui rend encore plus pertinente la comparaison entre ces deux substrats.

VII.2.2.1 Couplage par la tranche

Afin de comparer les résultats obtenus sur un substrat de silicium et un substrat de verre, des premières mesures *via* un couplage par la tranche ont été effectuées. En effet nous avons vu que, dans le cas d'un substrat de silicium, l'utilisation d'une sous-couche de gaine présentant des stries pouvait entraîner des pertes optiques se traduisant par une faible longueur de propagation (~ 1 mm). A l'inverse, dans le cas d'un substrat de verre, nous avons obtenu un signal lumineux sur des guides de longueur pouvant atteindre 5 mm, soit une longueur de propagation bien supérieure à celle déterminée sur silicium. La Figure VII.4 illustre le signal émergent d'un guide canal d'une largeur de 50 μm et de 5 mm de long. On observe plusieurs spots lumineux correspondant à l'interférence des modes guidés se propageant de façon confinée dans le guide. Une comparaison de ce signal de sortie avec ce qui avait été obtenu pour un guide sur silicium de largeur équivalente (Figure VI.15B) montre que cette fois-ci les halos diffus correspondant à la lumière se propageant de manière non confinée dans le substrat (la sous-couche de gaine dans le cas du silicium) sont beaucoup moins marqués. On peut en déduire que dans ce cas le signal lumineux est principalement confiné dans le cœur du guide et que l'emploi d'un substrat de verre minimise les fuites hors du guide principalement causée par les stries de la sous-couche de gaine dans le cas d'un substrat de silicium. Par ailleurs, la Figure VII.4 illustre encore une fois que le guide est monomode verticalement et multimode latéralement. Par la suite, les études ont été menées sur des guides de 2 et 5 mm de long.

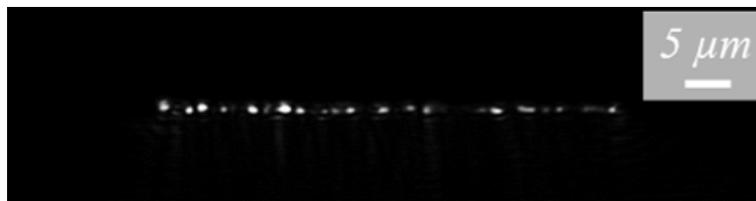


FIGURE VII.4 – Profils des modes guidés observés à la sortie d'un guide canal de 50 μm de large et 5 mm de long avec un objectif X50 et une excitation par la tranche à l'aide d'une fibre lentillée de 2 μm de diamètre.

VII.2.2.2 Couplage *via* les réseaux de diffraction

Le couplage *via* les réseaux a été effectué dans les mêmes conditions que celles expliquées au chapitre précédent. Brièvement, la lumière est injectée *via* les réseaux de diffraction à l'aide d'une fibre en utilisant une source émettant à 633 nm et un angle d'injection initialement fixé à 40°. Cette valeur angulaire a été choisie comme compromis entre les angles déduits de la simulation et des mesures M-Lines. Le signal lumineux a ensuite été collecté à partir de la face de sortie préalablement polie. La Figure VII.5 représente le profil des modes guidés pour deux guides de 2 et 5 mm de long. On peut remarquer que, quelle que soit la longueur du guide, les profils sont assez similaires entre eux et sont comparables à celui représenté sur la Figure VII.4 dans le cas d'un couplage par la tranche.

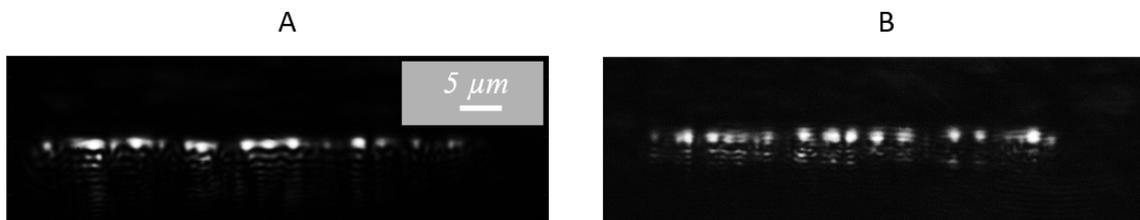


FIGURE VII.5 – Profils des modes guidés observés à la sortie de guides canaux de 50 μm de large et de 2 mm (A) et 5 mm de long (B) avec un objectif X50 et une injection lumineuse à travers des réseaux de diffraction à l'aide d'une fibre de 4 μm (la barre d'échelle est la même pour les deux images).

VII.3 Optimisation du positionnement de la fibre

VII.3.1 Positionnement angulaire

Comme dans le chapitre précédent, l'évaluation de la tolérance sur l'angle d'injection *via* des réseaux de diffraction a été étudiée. La Figure VII.6 illustre ces mesures et montre dans un premier temps que, quelle que soit la longueur testée (2 ou 5 mm), l'intensité lumineuse en sortie de guide suit une tendance gaussienne centrée autour d'un angle de l'ordre de 39°. Malgré l'erreur angulaire du dispositif utilisé ici ($\pm 2^\circ$), on peut noter que cette valeur est en parfait accord avec l'angle mesuré par spectrométrie M-Lines. La Figure VII.6 montre également que la tolérance de positionnement angulaire de la fibre varie entre ± 1 et $\pm 4^\circ$ (largeur à mi-hauteur de la gaussienne) suivant la longueur du guide. Cette tolérance indique donc que le choix d'un angle d'injection de 40° dans les mesures précédentes et les suivantes n'a pas d'incidence particulière

sur celles-ci.

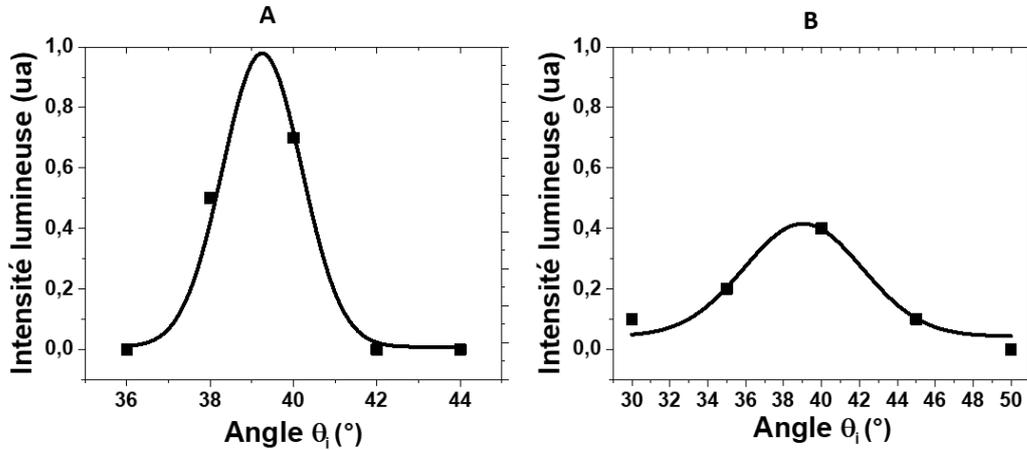


FIGURE VII.6 – Tolérance angulaire de l'injection lumineuse à travers les réseaux de diffraction gravés sur des guides canaux de 50 μm de large et de 2 mm (A) et 5 mm de long (B).

VII.3.2 Positionnement spatial

L'application envisagée pour les capteurs optiques étudiés dans ce travail suppose leur intégration dans un système microfluidique en vue de contrôler en temps réel l'oxygène dissous dans un milieu de culture cellulaire. Dans une enceinte fermée, le couplage par la tranche est difficilement envisageable et notre système de couplage *via* des réseaux de diffraction prend donc tout son sens. Afin d'évaluer le degré de liberté sur le positionnement de la fibre dans un tel cas, il est important d'estimer les tolérances de son positionnement axial et vertical. A des fins de comparaison, cette étude de tolérance a également été réalisée avec un couplage par la tranche. Pour les deux types de couplage (tranche, réseaux) nous avons étudié des guides de 50 μm de large avec une longueur de 5 mm. Il est important de rappeler que dans les deux cas le signal lumineux en sortie de guide est collecté par la face de sortie préalablement polie. Nous avons donc considéré que les pertes de propagation et le découplage de la lumière en sortie de guide étaient équivalents dans les deux cas, ce qui permet de comparer rigoureusement l'évolution des pertes par insertions pour les deux méthodes de couplage en utilisant l'équation II.27 du chapitre II.

La Figure VII.7 représente l'évolution des pertes par insertion en fonction de la position de la fibre dans le cas d'un couplage par la tranche. Chaque position de la fibre est repérée par un numéro auquel est attribué un profil de mode illustré par une image optique en sortie de guide. Tout d'abord, la courbe noire montre l'évolution des pertes d'insertion en fonction de la position

verticale de la fibre. Celle-ci est initialement positionnée au plus près de l'entrée du guide et est décalée vers le haut de manière à ce qu'elle ne soit pas alignée avec le guide. Cela se traduit par l'image n°1, où un halo lumineux représente le signal dans l'air alors qu'aucun mode guidé n'est observé. La fibre est ensuite abaissée verticalement à l'aide d'un micro-positionneur. Un signal lumineux caractéristique des modes guidés dans le cœur du guide est observé à partir de la position n°2, mais le signal reste très diffus. Entre les positions n°3 et 4, les images nous montrent un signal lumineux essentiellement contenu dans le cœur du guide et la courbe noire nous indique que les pertes par insertion diminuent graduellement pour atteindre un minimum situé vers 90 μm (position 4). Après quoi, les pertes d'insertion augmentent brutalement et l'image n°5 montre que le signal lumineux est cette fois-ci fortement présent dans le substrat. La courbe noire montre ainsi que la tolérance en position verticale sur l'optimum du signal lumineux est réduite ($\sim 50 \mu\text{m}$). Concernant la position axiale (courbe rouge), la fibre est placée initialement au plus près de la position n°4 sur la courbe noire (ou position n°1' sur la courbe rouge), puis éloignée de l'entrée du guide. La courbe rouge nous montre une tolérance de positionnement axial un peu plus élevée, puisque le signal confiné dans le cœur du guide est obtenu sur environ 80 μm . Pour une distance supérieure, un halo lumineux apparaît en dehors du guide (position 4'). Cette observation illustre que, en raison de la diffraction en sortie de fibre, le diamètre du spot devient trop élevé ce qui tend à éclairer non seulement le cœur du guide mais également en-dessus et en-dessous du guide. Pour résumer, le couplage de la fibre par la tranche est surtout critique en hauteur, ce qui s'explique par la très faible épaisseur du guide ($\sim 230 \text{ nm}$) comparé au diamètre de la fibre ($2 \mu\text{m}$).

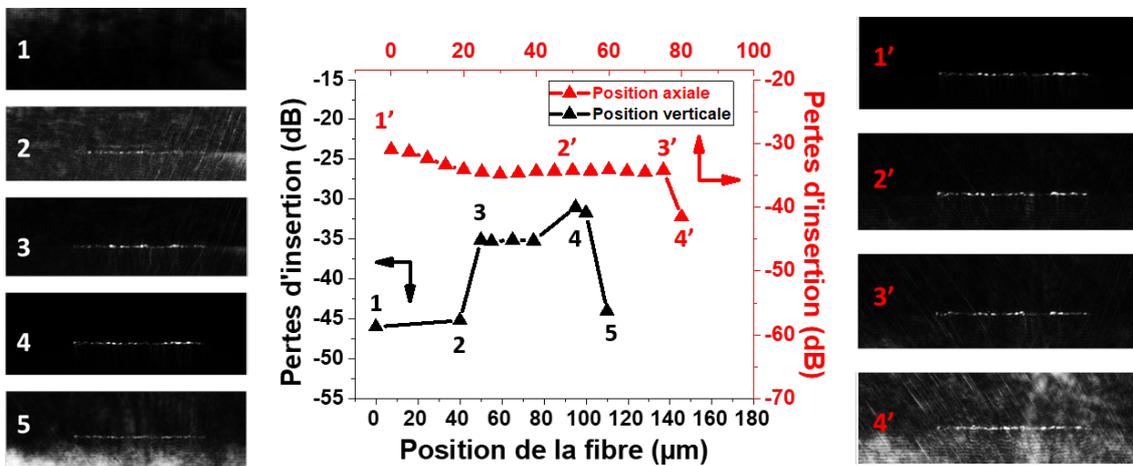


FIGURE VII.7 – Évaluation de la tolérance de positionnement de la fibre via un couplage par la tranche sur un guide de 50 μm de large avec une longueur de 5 mm.

La Figure VII.8 représente l'évolution des pertes par insertion en fonction de la position de la fibre dans le cas d'un couplage par les réseaux de diffraction avec un angle d'injection fixé à 40°. Pour cette figure nous avons adopté le même type de présentation que pour la Figure

VII.7. Dans un premier temps, la courbe rouge illustre la tolérance de positionnement axial de la fibre. Pour cela, la fibre a été initialement placée en dehors des réseaux puis toujours à l'aide d'un micro-positionneur, sa position a été progressivement décalée dans l'axe du guide en direction des réseaux. L'image n°1', qui illustre le signal obtenu en dehors des réseaux, montre bien l'absence de couplage puisque aucun mode guidé n'est excité dans le guide. Les pertes d'insertion de -55 dB ainsi mesurées correspondent uniquement au bruit ambiant. Un signal guidé est observé à partir de la position n°2' qui correspond à la frontière entre le guide nu et les réseaux. L'optimisation du confinement lumineux dans le guide apparaît à partir de la position n°3', soit pour une longueur de réseau d'une vingtaine de microns (distance entre les positions 2' et 3'), i.e. pour une dizaine de motifs diffractant avec une périodicité de 2 μm . La courbe rouge montre ensuite que les pertes d'insertion demeurent constante jusqu'à une distance d'au moins 170 μm (position n°5'), soit sur une longueur de réseau d'au moins 120 μm . Ensuite, nous avons fait varier la hauteur de la fibre en choisissant la position axiale n°4' sur la courbe rouge, i.e. en se positionnant au centre du plateau illustré par cette courbe. La courbe noire illustre de nouveau un plateau qui permet de conclure à une tolérance d'alignement en hauteur d'environ 150 μm . Ainsi, le couplage par les réseaux est non seulement mieux adapté à l'intégration du dispositif dans une plateforme microfluidique, mais il permet également une tolérance accrue du positionnement de la fibre par rapport à un couplage par la tranche.

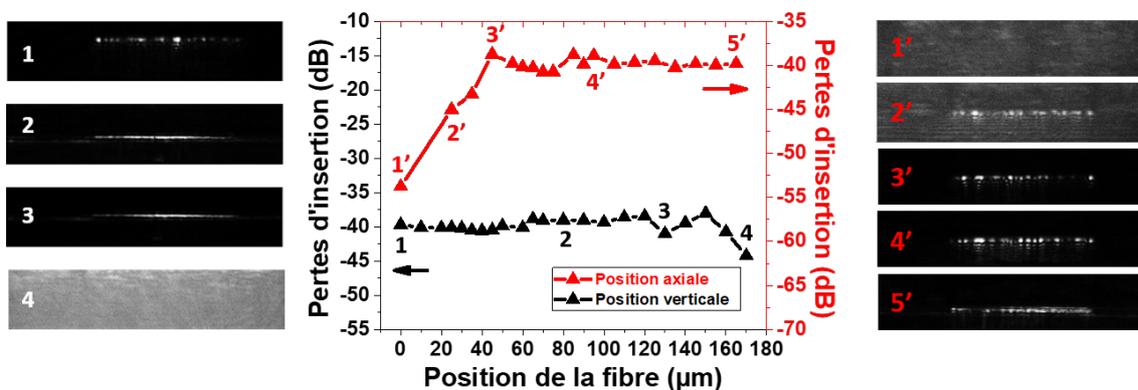


FIGURE VII.8 – Évaluation de la tolérance de positionnement de la fibre via un couplage par des réseaux de diffraction sur un guide de 50 μm de large avec une longueur de 5 mm.

VII.4 Mesures de fluorescence en mode guidé

Jusqu'à présent, nous avons étudié et optimisé des guides plans et des guides canaux. Mais l'un des objectifs de ces travaux est de doper les guides avec le fluorophore Rudpp afin de réaliser des mesures de fluorescence en mode guidé. Dans le chapitre V, des mesures en mode

non guidé ont déjà permis de valider la compatibilité de la résine TiBzAc avec une détection de l'oxygène par mesure de fluorescence [6] et nous nous sommes servis de ces premières études pour transposer le système à une mesure en mode guidé. Pour ce faire, nous avons utilisé le même banc optique que celui utilisé dans les paragraphes précédents. On rappelle que la longueur d'onde théorique d'excitation du fluorophore est de 460 nm et l'émission est mesurée à 610 nm. D'un point de vue expérimental, le spectre d'excitation (Figure V.8 du chapitre V) montre une large bande dont le maximum est situé entre 450 et 490 nm. Nous avons donc considéré que l'utilisation d'une source lumineuse à 450 nm disponible à l'IMEP-LAHC était réaliste. Un filtre passe-haut à 500 nm a été ajouté après l'objectif (Figure II.14B du chapitre II) afin de s'affranchir du signal d'excitation en sortie du guide. Pour commencer cette étude, afin de se familiariser avec ces mesures, nous avons choisi d'étudier des guides plans non gravés dopés en utilisant une gamme de concentration en fluorophore Rudpp comprise entre 0,2 et 2 mM en accord avec les études de fluorescence en mode non guidé (paragraphe V.2.5 du chapitre V). Le couplage de la lumière a été réalisé *via* les réseaux de diffraction et la fibre a été positionnée avec un angle de 35°. Cette valeur angulaire a été déduite de la loi des réseaux (Eq. II.26) pour une longueur d'onde de 450 nm, et nous avons démontré précédemment que l'angle simulé était très proche de l'angle théorique déduit de cette loi. Une longueur de réseau d'environ 20 μm a été utilisée puisque nous avons également montré au paragraphe VII.3.2 qu'une telle longueur était suffisante pour optimiser l'injection du signal dans le guide.

La Figure VII.9 représente la visualisation d'un guide plan dopé avec le fluorophore Rudpp et excité avec une source lumineuse à 450 nm. Dans un premier temps, des photographies d'un échantillon illuminé ont été prises sans ou avec le filtre positionné entre l'appareil photo et l'échantillon et sont illustrées sur la Figure VII.9. Ces photographies montrent que, sans le filtre (photographie Figure VII.9A), seule la lumière bleue de la source d'excitation est observée, la lumière émise étant noyée dans ce signal. A l'inverse, avec l'ajout du filtre (photographie Figure VII.9B), on observe uniquement l'émission dans l'orange (610 nm) du fluorophore Rudpp. On peut remarquer que la fluorescence est également présente dans le substrat mais la ligne lumineuse plus intense de 1 mm de large environ permet de supposer que le signal de fluorescence est principalement concentré dans la couche guidante. La faible fluorescence verte observée (rectangle blanc sur la photographie Figure VII.9B) est attribuée à l'autofluorescence provenant de la fibre [1]. Ces observations permettent de conclure que le filtre coupe bien les longueurs d'onde en dessous de 500 nm, mais que ce filtre ne permet pas de s'affranchir de la fluorescence ambiante (par exemple du substrat ou de la fibre) qui sera considérée par la suite comme du bruit parasite.

La Figure VII.9 illustre également des images optiques du signal lumineux en sortie d'un guide plan de 2 mm de long. Tout d'abord, l'observation sans filtre (image optique Figure VII.9A) montre la présence d'une ligne lumineuse qui correspond à la lumière émergent du guide,

laquelle est dominée par les modes guidés du signal d'excitation. Avec l'ajout du filtre (image optique Figure VII.9B), la ligne lumineuse est plus diffuse puisqu'ici le signal ne représente plus majoritairement les modes guidés mais un signal de fluorescence. On peut également remarquer la présence de fluorescence dans le substrat, ce qui valide l'observation faite à l'œil nu illustrée par la photographie de la Figure VII.9B.

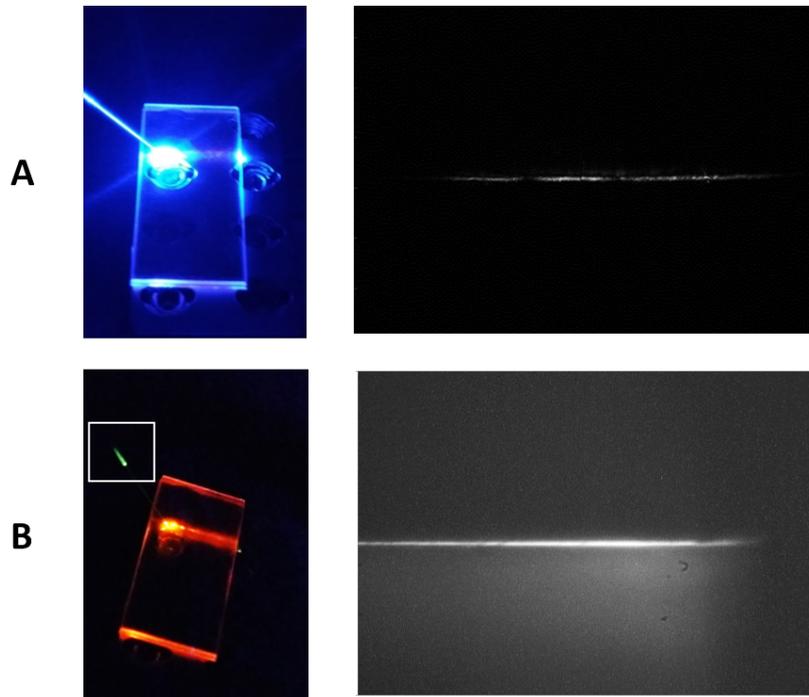


FIGURE VII.9 – Photographies d'un échantillon exposé à une excitation à 450 nm (gauche) sans (A) et avec filtre (B) et signaux lumineux associés observés en sortie d'un guide plan dopé avec le fluorophore Rudpp avec un objectif X10 et une injection lumineuse à travers des réseaux de diffraction à l'aide d'une fibre de 4 μm (droite). Le signal vert observé dans B correspond à l'auto-fluorescence de la fibre.

Des mesures d'intensité de fluorescence ont été réalisées pour les différents taux de dopage en analysant les images optiques en sortie de guide (Figure VII.10). Chaque image est représentée par une matrice constituée de 1440 lignes et 1920 colonnes de pixels et l'intensité lumineuse est obtenue en intégrant la puissance totale sur l'ensemble de cette matrice. Pour rappel, les réseaux de diffraction sont présents sur une zone rectangulaire d'environ 1 cm x 5 mm. Pour chaque échantillon, 8 mesures ont été effectuées en déplaçant la fibre le long du bord gauche du rectangle et les barres d'erreurs représentent la dispersion sur ces mesures. L'analyse des images optiques effectuée sur la totalité de la matrice, soit 1440 x 1920 pixels, montre une très grande dispersion dans les mesures et ne permet pas de conclure sur une évolution claire de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en Rudpp (courbe noire de la Figure VII.10). De plus, sur l'image optique de la Figure VII.9B, on a pu observer la présence d'un signal parasite provenant de la fluorescence dans le substrat et dans l'air. Ainsi, en intégrant le

signal sur la totalité de la matrice, ce signal parasite est également pris en compte et peut fausser l'interprétation des mesures. Pour pallier ce problème, l'analyse des images a été effectuée en diminuant le nombre de lignes de pixels afin de s'affranchir du signal parasite et ainsi prendre en compte le maximum de signal provenant uniquement du cœur du guide. La Figure VII.10 montre une diminution significative des barres d'erreur, donc de la dispersion des mesures, lorsque le nombre de lignes diminue. Sachant que l'épaisseur du signal correspond à environ 20 lignes de pixels, le protocole d'analyse a finalement été optimisé pour une matrice de 50 x 1920 pixels (courbe rouge), ce qui permet dorénavant d'illustrer une tendance claire de l'évolution du signal de fluorescence avec la concentration en fluorophore. L'interprétation de cette tendance est détaillée dans ce qui suit.

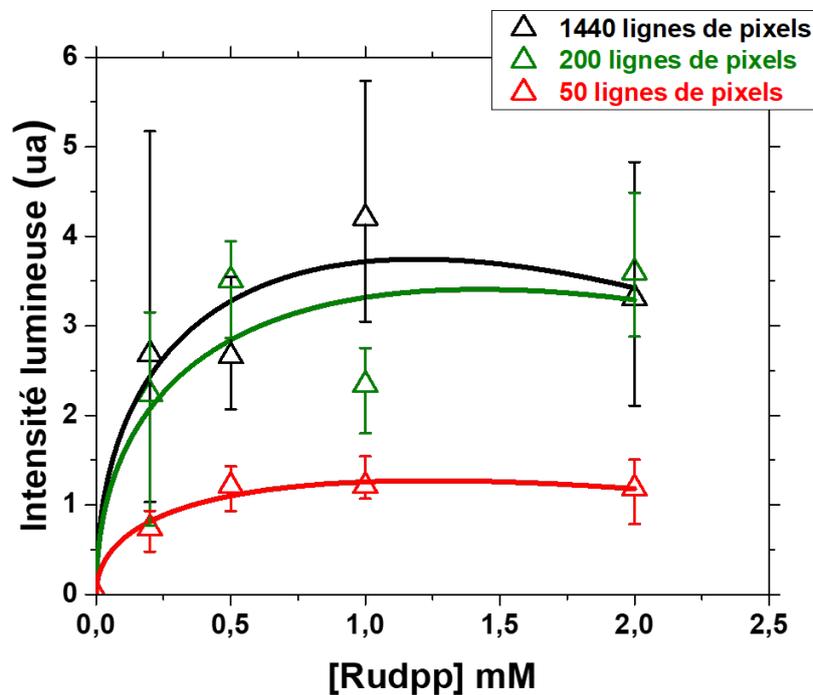


FIGURE VII.10 – Optimisation de l'analyse de l'évolution de l'intensité de lumière émise en fonction de la concentration en fluorophore Rudpp en jouant sur le nombre de lignes de pixels de la matrice.

La Figure VII.11 permet de comparer les mesures en mode guidé réalisées sur des guides plans après optimisation de la matrice de pixels avec les mesures de fluorescence sur des couches pleines plaques présentées dans le chapitre V. L'intensité des deux courbes a été normalisée par rapport à l'intensité maximale atteinte pour chacune d'entre-elles. Comme détaillée dans le chapitre V, pour les mesures pleine plaque (courbe verte), on observe une augmentation graduelle d'intensité qui tend progressivement à saturer au-dessus de 2 mM. Ce phénomène est intrinsèquement lié à la quantité de fluorophore dans la résine. Dans le cas du guide plan (courbe rouge), ce phénomène existe aussi mais il vient également s'y ajouter l'absorption croissante du signal d'excitation au

cours de la propagation lumineuse lorsque la concentration en fluorophore augmente, phénomène qui peut être négligé dans le cas d'une mesure pleine plaque puisque l'épaisseur de la résine est très faible par rapport à la longueur de propagation dans le cas d'un guide plan. Dans le cas d'un guide de 2 mm de long, la croissance graduelle observée pour des mesures pleine plaque est donc contrebalancée par le phénomène d'absorption lumineuse et, au-delà d'une concentration de 0,5 mM, on aboutit à un plateau voire même à l'amorce d'une légère décroissance d'intensité.

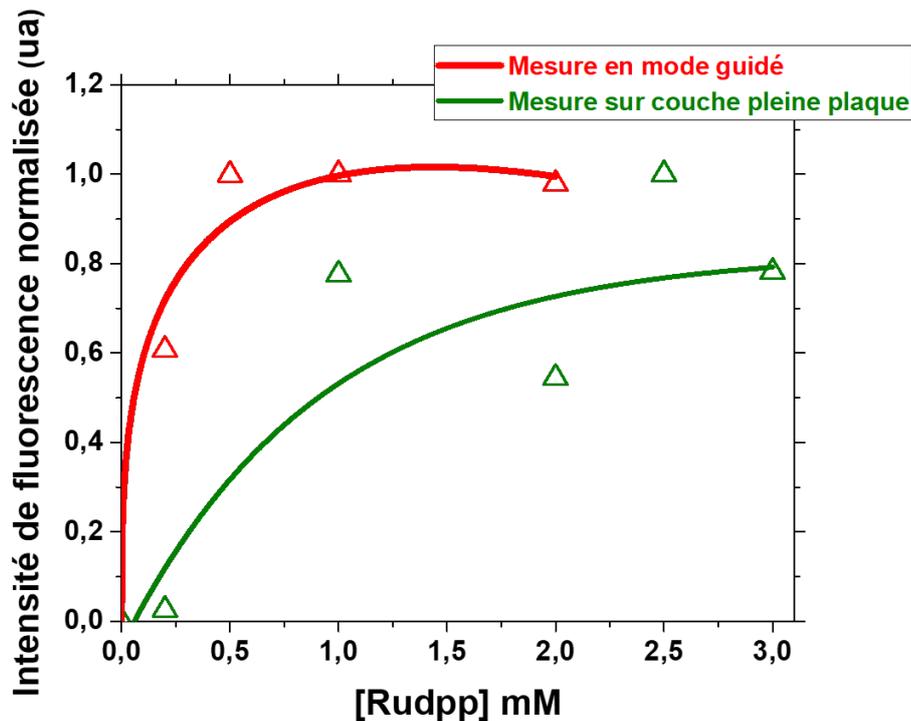


FIGURE VII.11 – Comparaison de l'évolution de l'intensité de lumière émise en fonction de la concentration en fluorophore Rudpp pour une mesure en mode guidé (courbe rouge) et pour une couche pleine plaque (courbe verte).

Le protocole d'analyse optimisé pour des guides plans de 2 mm de long a ensuite été extrapolé à des guides canaux de 5 mm, puisque pour le dispositif final une longueur de propagation accrue apparaît plus pertinente afin de faciliter l'intégration dans une cellule micro-fluidique. L'observation d'un guide canal de 50 μm de large et 5 mm de long dopé avec le fluorophore Rudpp est représentée sur la Figure VII.12. La photographie (Figure VII.12A) a également été prise à travers le filtre et permet de visualiser un signal de fluorescence guidé dans l'axe du guide. Ces observations sont corrélées avec le profil d'intensité associé en sorti de guide (Figure VII.12B) qui montre que cette fois-ci le signal de fluorescence est confiné dans le cœur du guide à la fois verticalement et horizontalement. Par ailleurs, la fluorescence parasite est très peu marquée. On note également une certaine inflexion sur les bords du guide qui pourrait être attribué à des effets de bord liés à sa géométrie.

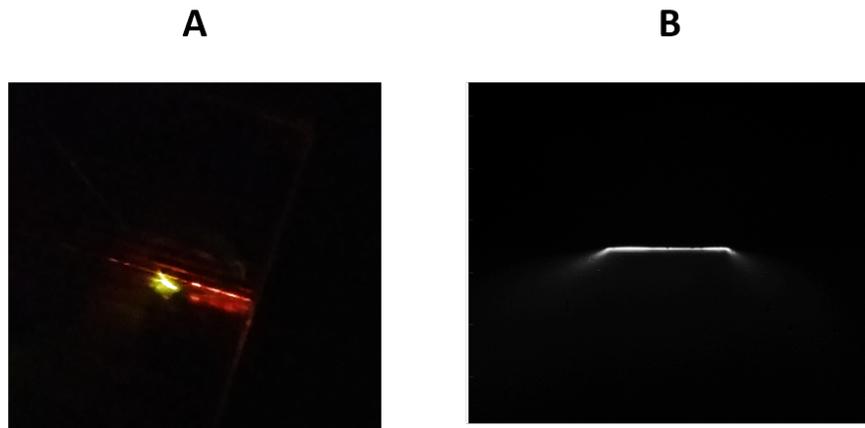


FIGURE VII.12 – Photographies en vue de dessus d'un échantillon exposé à une excitation à 450 nm avec filtre (A) et signal lumineux associé (B) observé en sortie d'un guide plan dopé avec le fluorophore Rudpp avec un objectif X20 et une injection lumineuse à travers des réseaux de diffraction à l'aide d'une fibre de 4 μm . Dans A, le spot vert correspond à la diffraction de la fibre sur les réseaux.

Pour s'affranchir de la fluorescence parasite, l'analyse des guides canaux a été effectuée avec une matrice de 50 x 450 pixels puisque en moyenne la largeur du guide (50 μm) correspond à 450 colonnes de pixels. La Figure VII.13 compare l'influence du taux de dopage sur l'intensité de fluorescence pour un guide plan et un guide canal. Ici nous ne comparons pas quantitativement l'intensité de fluorescence pour les deux types de guides puisqu'ils diffèrent à la fois par leur géométrie et leur longueur (2 mm pour les guides plans contre 5 mm pour les guides canaux), mais la Figure VII.13 met clairement en évidence des tendances similaires en fonction du taux de dopage. On observe ainsi dans les deux cas un plateau centré autour de 1 mM. C'est cette valeur qui sera la concentration modèle choisie pour les études présentées au chapitre VIII.

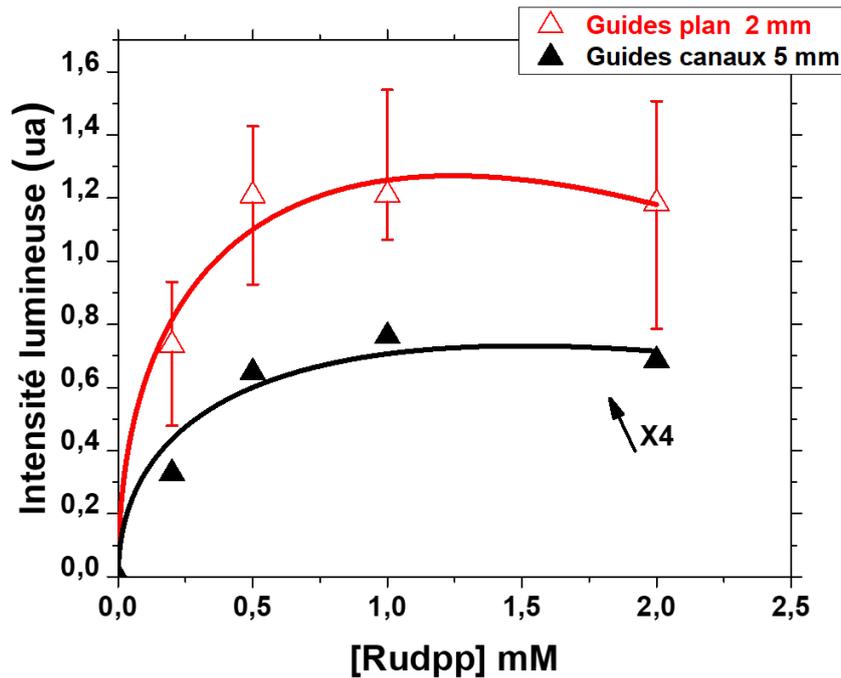


FIGURE VII.13 – Comparaison de l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en fluorophore Rudpp mesurée en mode guidé dans le cas d'un guide plan (courbe rouge) et d'une guide canal (courbe noire). Pour la courbe noire l'intensité a été multipliée par un facteur 4.

VII.5 Conclusion

Le passage à un substrat de verre a nécessité des adaptations du protocole de photolithographie pour la gravure des architectures guide canal / réseau de diffraction. Les caractérisations opto-géométriques ont montré que ce changement de procédure n'avait pas d'impact sur la dimensionnalité des différentes structures et a finalement permis de rendre le procédé plus robuste en permettant une stabilisation des guides avant le dépôt d'une seconde couche de résine TiBzAc. Malgré un gradient de lavage toujours présent pour les réseaux de diffraction, le choix de se focaliser sur une zone où les motifs sont gravés de manière uniforme (zone gauche du rectangle) a permis d'étudier qualitativement le couplage de la lumière à travers les réseaux de diffraction. L'étude sur le positionnement angulaire montre que, quelle que soit la longueur du guide testée, l'angle d'injection optimal se trouve vers 39° . La dispersion sur cette mesure de ± 1 à 4° suivant la longueur du guide nécessiterait des études complémentaires afin de pouvoir comparer de manière stricte cette dispersion de mesure et de conclure sur l'influence ou non de la longueur du guide sur cette dispersion. Il serait également nécessaire d'élucider les causes d'une certaine

divergence entre les valeurs simulées et mesurées. L'étude sur le positionnement spatial de la fibre a également permis de démontrer que, si un couplage par les réseaux de diffraction est non seulement plus adapté à l'intégration de notre dispositif dans une plateforme microfluidique, il présente aussi une tolérance accrue de positionnement axial et vertical par rapport à un couplage par la tranche. Enfin, les mesures quantitatives du signal de fluorescence en mode guidé et l'optimisation de leur analyse ont rendu possible une interprétation de ces mesures. Nous avons mis en évidence la possibilité de récolter un signal de fluorescence en bout de guide et l'étude sur l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de la concentration en fluorophore montre un comportement similaire entre un guide plan et un guide canal malgré la différence de géométrie et de longueur de propagation. Sur la base de cette étude, un travail plus poussé sur la détection du signal de fluorescence associée à un système microfluidique sera présenté dans le chapitre suivant et, pour ce faire, une concentration en Rudpp de 1mM a été sélectionnée.

Références

- [1] A. Piruska, I. Nikcevic, S. H. Lee, C. Ahn, W. R. Heineman, P. A. Limbach, and C. J. Seliskar. The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. *Lab Chip*, 5:1348–1354, nov 2005.
- [2] SCHOTT AG. Borosilikatglas borofloat®. <https://www.schott.com/borofloat/english/attribute/optical/index.html/>, September 2019.
- [3] A. Yariv. *Photonics : optical electronics in modern communications*. New York ; Oxford : Oxford University Press, sixth edition, 2007.
- [4] J. P. Hugonin and P. Lalanne. Perfectly matched layers as nonlinear coordinate transforms: a generalized formalization. *J. Opt. Soc. Am. A*, 22(9), Sep 2005.
- [5] D. Bucci, B. Martin, and A. Morand. Application of the three-dimensional aperiodic Fourier modal method using arc elements in curvilinear coordinates. *J. Opt. Soc. Am. A*, 29(3):367–373, Mar 2012.
- [6] M. Bonnel, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, and M. Langlet. Micro-structuration of a sol-gel architecture for channel waveguide / diffraction grating coupling. *Optical Materials*, 92:36 – 45, jun 2019.

Chapitre VIII

Intégration de l'architecture guidante dans un système microfluidique

Sommaire

VIII.1	Conception de la cellule microfluidique	179
VIII.1.1	Élaboration du moule par lithographie	179
VIII.1.2	Élaboration du moule par impression 3D	181
VIII.2	Nouveau dispositif de mesure	182
VIII.3	Mesures en cellule microfluidique	184
VIII.4	Extrapolation à des guides canaux avec coupleur diffractant	187
VIII.5	Problématiques de mesures	189
VIII.6	Conclusion	193
	Références	195

L'application principale visée dans ce travail est d'utiliser l'architecture guidante comme détecteur d'oxygène dissous. Il est donc important de l'intégrer dans un système microfluidique permettant de faire circuler un fluide directement mis en contact avec la partie sensible du capteur. Ce chapitre vise à valider un dispositif complet comprenant une cellule microfluidique et compatible avec des mesures de fluorescence en mode guidé. Nous avons tout d'abord étudié la fabrication d'une cellule à base de polydiméthylsiloxane (PDMS), puis le banc optique a été adapté pour mettre en place un protocole de mesure permettant de récolter un signal de fluorescence à l'aide d'un spectromètre. Ces études ont de nouveau été réalisées avec des échantillons sur verre. Ce chapitre se termine par la description et la discussion de certaines problématiques de mesure.

VIII.1 Conception de la cellule microfluidique

La cellule microfluidique a été fabriquée en deux étapes. Pour ce faire, il a été nécessaire de fabriquer un moule qui a ensuite servi à façonner une cellule en PDMS. Deux techniques de fabrication du moule ont été testées. La première consiste à utiliser une méthode lithographique, et la seconde une impression 3D.

VIII.1.1 Élaboration du moule par lithographie

Pour préparer le moule, un film composé d'une résine photosensible (Riston[®] MM540) est déposé sur un substrat de verre puis insolé à l'aide du masqueur UV-KUB de chez Kloé (voir paragraphe III.3 du chapitre III). L'insolation est faite à travers un masque présentant un motif adapté à nos objectifs (Figure VIII.1 gauche), ceci pendant 5 secondes à 365 nm, puis le développement est réalisé pendant 95 secondes à l'aide d'une solution de carbonate de sodium préalablement chauffée à 35°C. Après séchage à l'air comprimé, une image négative du masque est gravée sur la résine (Figure VIII.1 droite).

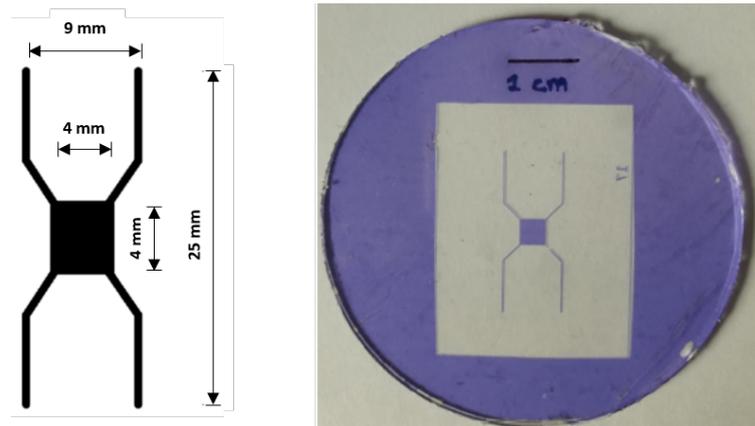


FIGURE VIII.1 – Design du masque présentant le motif de la cellule microfluidique (gauche) et film Riston® après insolation et développement (droite).

La cellule microfluidique a été préparée à partir d'un précurseur pré-polymère de PDMS (Sylgard184) qui est l'un des composés les plus utilisés pour la fabrication de dispositifs biomédicaux et microfluidiques en raison de ses propriétés optiques intéressantes, comme une bonne transparence dans le visible, une bonne flexibilité, une perméabilité aux gaz, une facilité de mise en forme à faible coût et une faible autofluorescence [1, 2]. La solution de PDMS finale est obtenue à partir d'un mélange du pré-polymère PDMS et d'un agent de durcissement avec un rapport massique (PDMS/agent de durcissement) de 10:1. Ce ratio permet d'obtenir un bon compromis entre flexibilité, transparence et dureté du PDMS [3]. Afin de minimiser et éliminer les bulles créées lors du mélange, un dégazage sous vide est effectué. Après cette étape, le PDMS est coulé sur le moule préparé précédemment puis il subit une seconde fois un dégazage. Le durcissement peut se faire soit à température ambiante pendant 24h soit à 100°C pendant 1h. Enfin, comme illustré par la Figure VIII.2, le PDMS est retiré du moule et découpé afin d'obtenir la forme et la taille désirée.

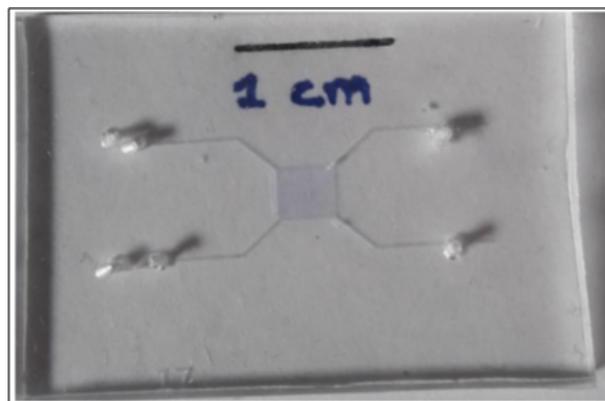


FIGURE VIII.2 – Cellule PDMS après démoulage.

La cellule en PDMS est constituée de quatre canaux, dont deux sont dédiés à pomper un liquide à l'intérieur de la cavité de forme carrée et deux autres à aspirer le liquide en dehors de la cellule. La circulation du fluide se fait en introduisant au bout de chaque canal des capillaires de type cône de micropipette reliés à des tubes en plastique. Elle peut ensuite être stoppée afin que le liquide demeure confiné dans la cuvette directement mise en contact avec la partie sensible de l'échantillon à analyser. Cette cellule a démontré une bonne étanchéité et une bonne connectique des capillaires mais le débit du fluide était très lent avec pour conséquence de faire circuler des bulles d'air pouvant entraîner des problèmes lors des mesures. Cette technique a donc permis de fabriquer une cellule propre qui reproduit exactement le motif voulu. Cependant, une partie de la résine Riston[®] restant collée au PDMS lors du démoulage, ceci pourrait expliquer le blocage des canaux de faible largeur et ainsi le faible débit de l'eau. Par manque de temps pour optimiser ce protocole, le moule a dans un deuxième temps été fabriqué à l'aide d'une imprimante 3D.

VIII.1.2 Élaboration du moule par impression 3D

L'impression 3D présente de nombreux avantages, notamment sa facilité d'accès et la possibilité de fabriquer des composants à faible coût. Le moule obtenu à partir de cette impression est représenté par la Figure VIII.3A. L'avantage de ce nouveau moule par rapport à celui fabriqué par la méthode lithographique est que les canaux sont beaucoup plus larges, permettant ainsi un meilleur flux du liquide. La procédure de moulage du PDMS se déroule comme décrit dans le paragraphe précédent, et la cellule obtenue est représentée sur la Figure VIII.3B. Cette cellule s'est avérée compatible avec une bonne étanchéité et une bonne capacité d'écoulement du liquide. Par contre, elle est relativement grossière par rapport à ce qui avait été obtenue par lithographie et elle présente une surface rugueuse. En effet, l'imprimante 3D utilisée ici ne permet pas une résolution micrométrique, et cela engendre des zones plus ou moins opaques (Figure VIII.3C). Ces défauts de conceptions devront être améliorés par la suite mais cette cellule a permis de réaliser des premières mesures de fluorescence en milieu aqueux qui seront présentées par la suite.

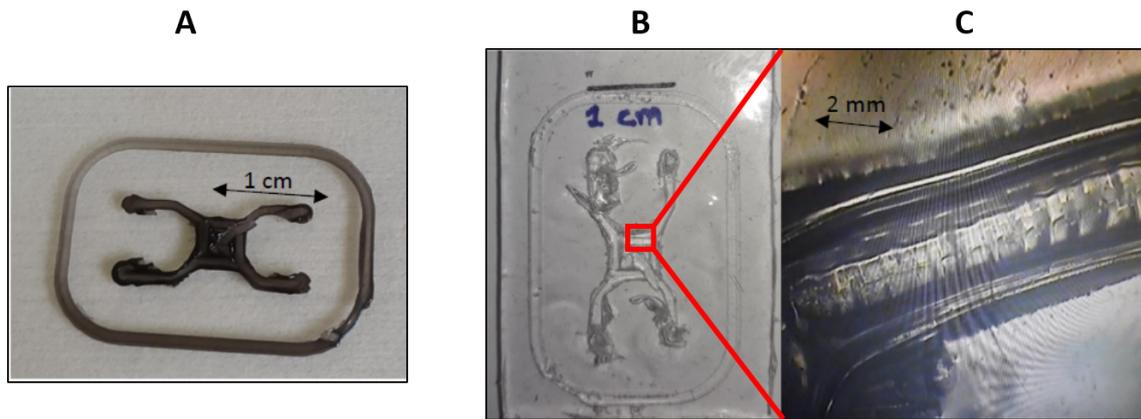


FIGURE VIII.3 – Moule fabriqué par imprimante 3D (A), cellule PDMS après démoulage (B) et zoom sur les canaux (C).

VIII.2 Nouveau dispositif de mesure

Le banc de mesure utilisé jusqu'à présent (voir paragraphe II.5.2 du chapitre II) n'était pas adapté pour des mesures de fluorescence avec un spectromètre. La configuration du banc a donc été réadaptée en utilisant un spectrophotomètre USB2000+ Ocean optics et une nouvelle stratégie de mesure a été adoptée. Cette nouvelle configuration est représentée sur la Figure VIII.4. Ici, l'échantillon est placé perpendiculairement à la fibre d'excitation et le signal n'est pas récolté par une caméra mais focalisé à travers une lentille collimatrice sur une fibre multimode directement reliée au spectromètre.

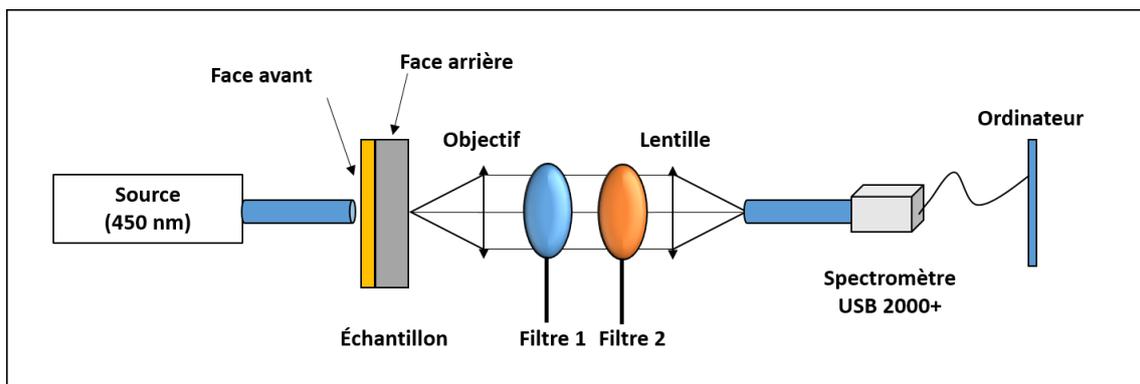


FIGURE VIII.4 – Représentation schématique du banc optique utilisé pour les mesures de fluorescence.

Pour rappel, un échantillon est composé d'une partie sensible (face active) contenant le fluorophore, que l'on nommera face avant, et du substrat (face inactive), que l'on appellera face arrière. L'échantillon testé ici (nommé E1) est constitué d'une couche active pleine plaque (non photogravée) avec un dopage en Rudpp de 1mM et sa préparation a été effectuée deux mois avant cette série de mesure suivant le protocole décrit par la Figure VII.1A du chapitre précédent. Afin d'optimiser la mesure du signal de fluorescence avec ce banc optique, les premiers tests ont été effectués en excitant la face avant de l'échantillon. Comme dans le chapitre VII, un filtre passe-haut à 500 nm est utilisé. Lors des premières mesures, en plus d'un signal de fluorescence à 610 nm qui correspond à l'émission du fluorophore Rudpp, on pouvait également observer la présence d'une bande fine vers 510 nm (Figure VIII.5 gauche). Cette émission peut provenir de l'autofluorescence des composants environnant [4]. En effet, on a pu observer dans le chapitre précédent (Figures VII.9 et VII.12) que la fibre émettait dans le vert, soit une longueur d'onde correspondant au spectre de la Figure VIII.5 gauche. Aussi, pour s'affranchir de ce signal parasite, un second filtre passe-haut à 590 nm (mto filtre optique specivex J590 a) a été ajouté entre le premier filtre et le collimateur. Le spectre correspondant est illustré sur la Figure VIII.5 droite. Sur ce spectre, on peut remarquer que le pic au-delà de 500 nm n'est plus présent, et également que la large bande centrée vers 610 nm correspondant à l'émission du fluorophore Rudpp est conforme à la forme du spectre mesuré en pleine plaque au LMGP (Figure V.8 du chapitre V).

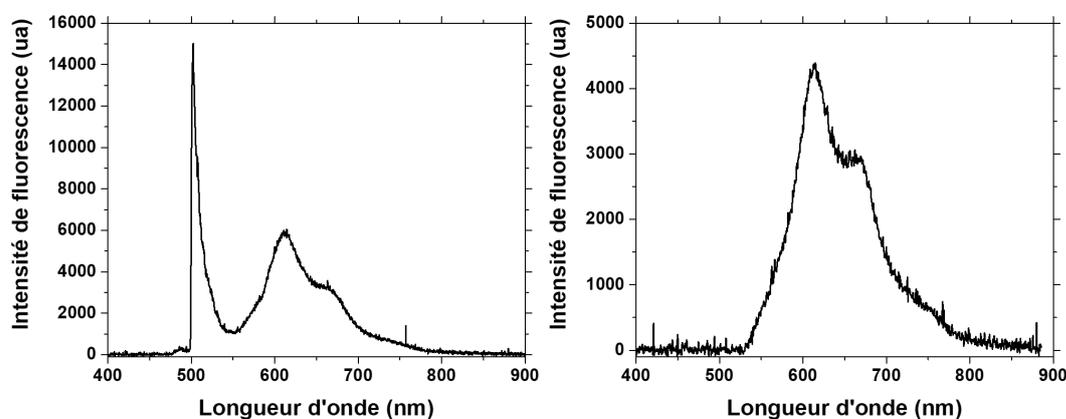


FIGURE VIII.5 – Spectres d'émission en utilisant un filtre passe-haut 500 nm (gauche) et un second filtre à 590 nm (droite).

Lors de l'utilisation de la cellule microfluidique, la face avant contenant les fluorophores doit être directement mise en contact avec la cuvette contenant le liquide. Pour des raisons de commodité, nous avons donc excité la face arrière de l'échantillon, alors que jusqu'à présent toutes nos mesures de fluorescence étaient réalisées en excitant la face avant. Ce changement de configuration a été analysé pour évaluer son influence sur le spectre d'émission. La Figure VIII.6

représente les spectres d'émission mesurés via une excitation par la face avant (spectre noir) et par la face arrière (spectre bleu). Les deux spectres sont tout à fait similaires mais on peut remarquer que l'intensité de fluorescence diminue par un facteur d'environ 1,5 quand l'excitation est réalisée par la face arrière. Cette diminution est relativement faible et nous avons donc pu poursuivre les études en prenant comme intensité de référence celle obtenue en excitant par la face arrière (soit environ 2500 ua d'après la Figure VIII.6).

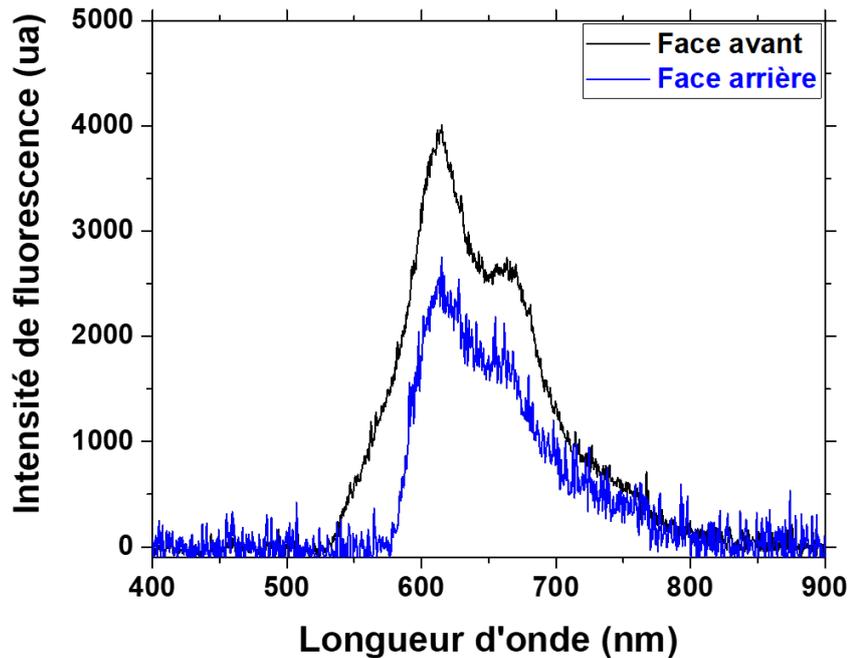


FIGURE VIII.6 – Spectres d'émission via une excitation par la face avant (spectre noir) et par la face arrière (spectre bleu).

Après avoir validé le banc et la configuration de mesure, il est important d'évaluer l'influence de la cellule sur le signal de fluorescence. Cette étude est présentée dans ce qui suit.

VIII.3 Mesures en cellule microfluidique

Pour cette étude, l'échantillon E1 pleine plaque a de nouveau été utilisé et son intégration dans la cellule microfluidique est illustrée par le schéma en coupe de la Figure VIII.7. Pour que la cellule en PDMS soit directement en contact avec la face sensible de l'échantillon, un système

mécanique de serrage est nécessaire afin d'éviter des fuites lors de la circulation du fluide. Très souvent dans la littérature on trouve des systèmes de collage du PDMS via un traitement plasma, mais l'inconvénient de cette technique est que ce type de liaison formée entre le PDMS et l'échantillon testé est irréversible [5], ce qui ne permet pas d'effectuer des essais sur différents échantillons. La solution adoptée ici pour obtenir un collage réversible a été de mettre le PDMS entre deux supports en plastique et de serrer le tout à l'aide d'un simple système de vis. Les deux plaques en plastiques ont été percées en leur centre afin de créer des trous suffisamment larges permettant de faire passer la fibre d'un côté et le signal d'émission de l'autre. La première étape importante dans l'assemblage des différents constituants est d'aligner parfaitement la cuvette et la zone à analyser de l'échantillon avec le trou de sortie. Il faut également s'assurer que les cônes reliés à des capillaires puis à une arrivée d'eau sont correctement fixés au niveau des trous d'entrée et de sortie.

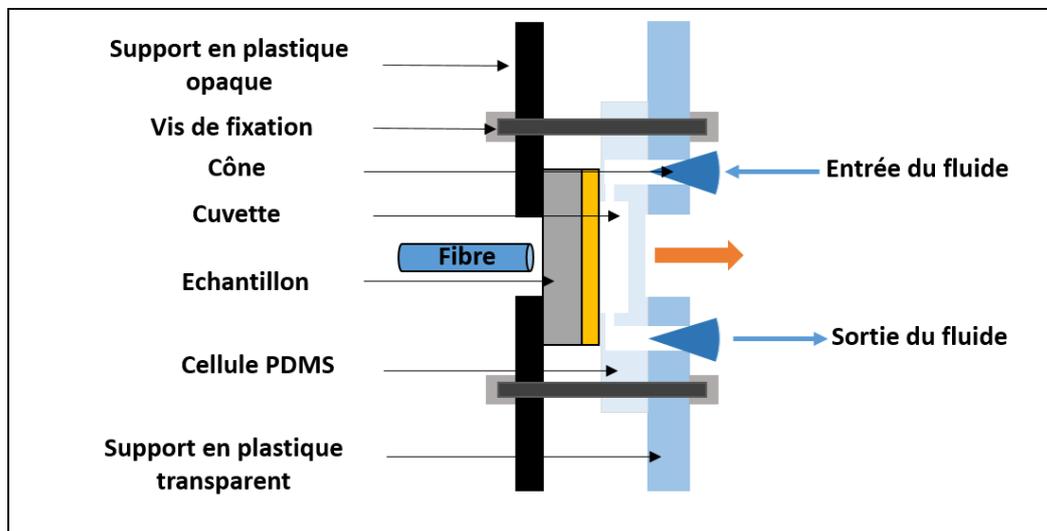


FIGURE VIII.7 – Schéma en coupe du système microfluidique après assemblage de tous les composants.

Pour évaluer la différence d'intensité émise lorsque l'échantillon est en contact avec l'air et avec l'eau, des mesures ont été effectuées en alternant de façon cyclique les deux milieux à l'aide du système de pompage. Une mesure à l'air est tout d'abord effectuée, puis de l'eau est pompée dans les canaux jusqu'à ce que la cuvette soit remplie. Le système d'aspiration est alors bloqué et une nouvelle mesure est réalisée. Les spectres représentés par la Figure VIII.8 illustrent cinq cycles. Chaque cycle dure environ 25 secondes, et la source d'excitation est éteinte entre chaque cycle. Dans un premier temps, on peut noter que les mesures réalisées à l'air (spectres verts) présentent une intensité tout à fait comparable à la mesure réalisée sans la cellule microfluidique (Figure VIII.6), ce qui montre non seulement que la cellule n'a pas d'influence sur les mesures mais également que, pour un même échantillon, le signal de fluorescence est reproductible alors que les mesures ont été effectuées à quelques semaines d'intervalles. Ensuite, on peut noter que l'alternance des milieux eau/air n'a pas d'influence sur les mesures, puisque

pour les cinq cycles effectués, on retrouve des spectres d'intensité identiques dans chaque milieu. Comme on a pu le démontrer dans le chapitre V avec des mesures réalisées sur des couches pleines plaque, l'effet de l'oxygène sur le signal de fluorescence est de nouveau marqué par une différence d'intensité notable entre les mesures dans l'eau et à l'air et, pour une concentration en fluorophore identique (1 mM), le rapport d'intensité entre une mesure réalisée à l'air et en milieu aqueux est relativement comparable avec celui de la Figure V.9 du chapitre V. Ces observations constituent donc une première validation de notre dispositif de mesure en cellule microfluidique.

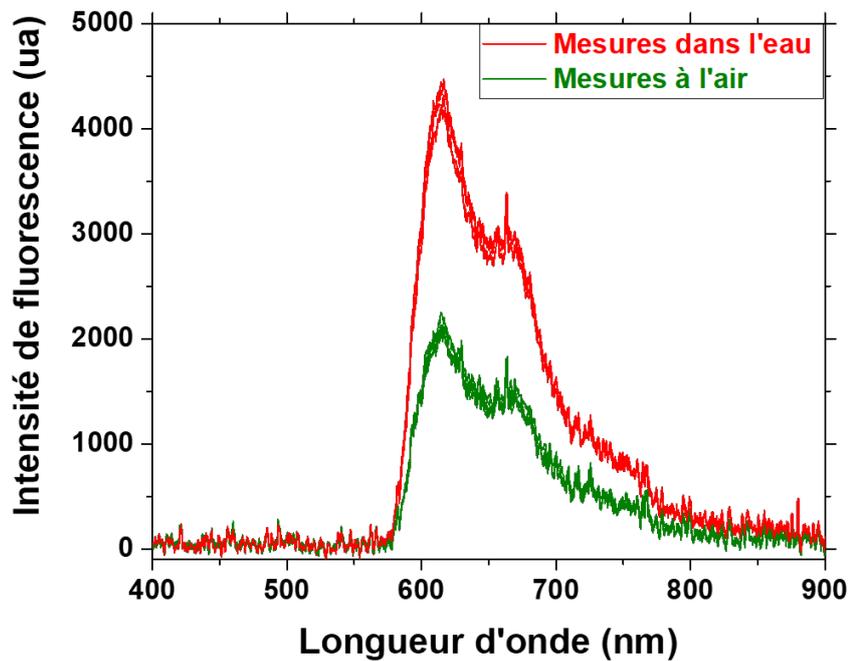


FIGURE VIII.8 – Spectres d'émission en milieu aqueux (spectres rouges) et à l'air (spectres vert). Pour chaque milieu, les mesures ont été répétées cinq fois.

Ensuite, nous avons voulu extrapoler ces mesures sur un échantillon possédant des guides canaux et des réseaux de diffraction. Toutefois, la qualité de la cellule actuelle n'a pas permis de faire ces mesures. En effet, comme déjà évoqué, cette cellule réalisée par impression 3D est loin d'être parfaite et les zones opaques liées à sa rugosité (Figure VIII.3B et C) nuisent au bon alignement de la zone à analyser et à la récolte du signal. Par manque de temps, nous avons donc du poursuivre l'optimisation du banc de mesure sur des guides canaux avec coupleur diffractant sans utiliser la cellule microfluidique.

VIII.4 Extrapolation à des guides canaux avec coupleur diffractant

Jusqu'à présent, les mesures ont été réalisées en utilisant des couches pleines plaque et la fibre d'excitation était positionnée perpendiculairement à la face arrière de l'échantillon. Afin de valider le dispositif de mesure sur une architecture guidante munie de réseaux de diffraction, la fibre a ensuite été positionnée avec un angle de 35° par rapport à la normale aux réseaux (conformément aux études décrites dans le chapitre VII). Sur la Figure VIII.9 sont représentées les différentes configurations de mesure testées par la suite. Dans les trois configurations la fibre d'excitation (flèche bleue) est donc placée à 35° , puis le signal (flèche orange) est récolté en positionnant le détecteur perpendiculairement à l'échantillon. L'excitation se fait soit en dehors des réseaux (configuration 1) soit via les réseaux (configurations 2 et 3). Le signal d'émission est récolté par le détecteur positionné soit en face du spot d'excitation (configurations 1 et 2) soit décalé sur les guides (configuration 3). Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent (Figure VII.12), lors de l'excitation par les réseaux la majorité du signal de fluorescence est propagé dans l'axe du guide. Ainsi, la troisième configuration avait pour but de mesurer indirectement un signal de fluorescence guidé en positionnant le détecteur en dehors des réseaux.

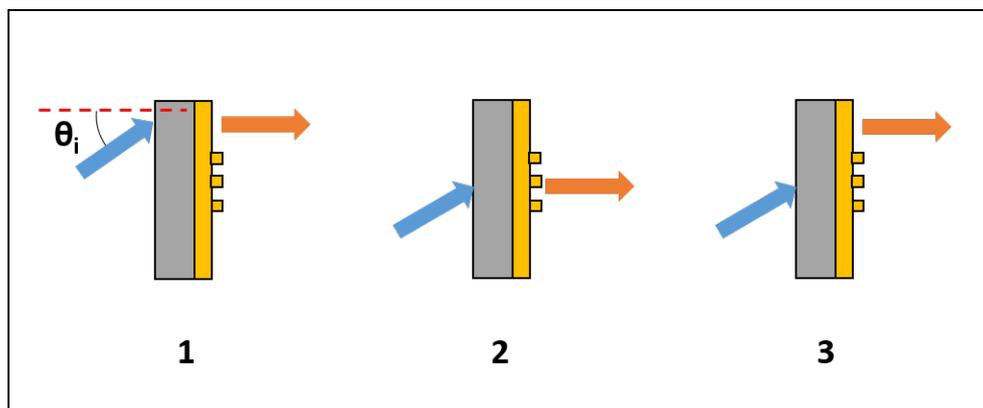


FIGURE VIII.9 – Configurations de mesure avec une excitation à $\theta = 35^\circ$ en dehors des réseaux (1), et par les réseaux (2 et 3). Le détecteur est placé face à l'excitation (1 et 2) et en dehors (3).

La Figure VIII.10A illustre le positionnement de la fibre d'excitation et de l'échantillon dans le dispositif de mesure. Les Figures VIII.10B et C illustrent quant à elles les résultats obtenus dans les différentes configurations. Concernant la première configuration (excitation hors réseaux) et en l'absence de filtre, on observe un spot lumineux bleu sur la surface de l'échantillon illustrant un signal essentiellement dominé par la source d'excitation et ne se propageant pas dans le guide canal (Figure VIII.10B haut). L'ajout du filtre dans la même configuration permet d'observer un spot lumineux orange illustrant le signal d'émission qui de nouveau ne se propage

pas dans le guide (Figure VIII.10C haut). A l'inverse, lors d'une excitation par les réseaux (configurations 2 et 3), on observe les mêmes types de signaux bleu et orange mais, cette fois-ci, les Figure VIII.10B et C bas indiquent clairement la propagation des signaux d'excitation et d'émission dans le guide canal.

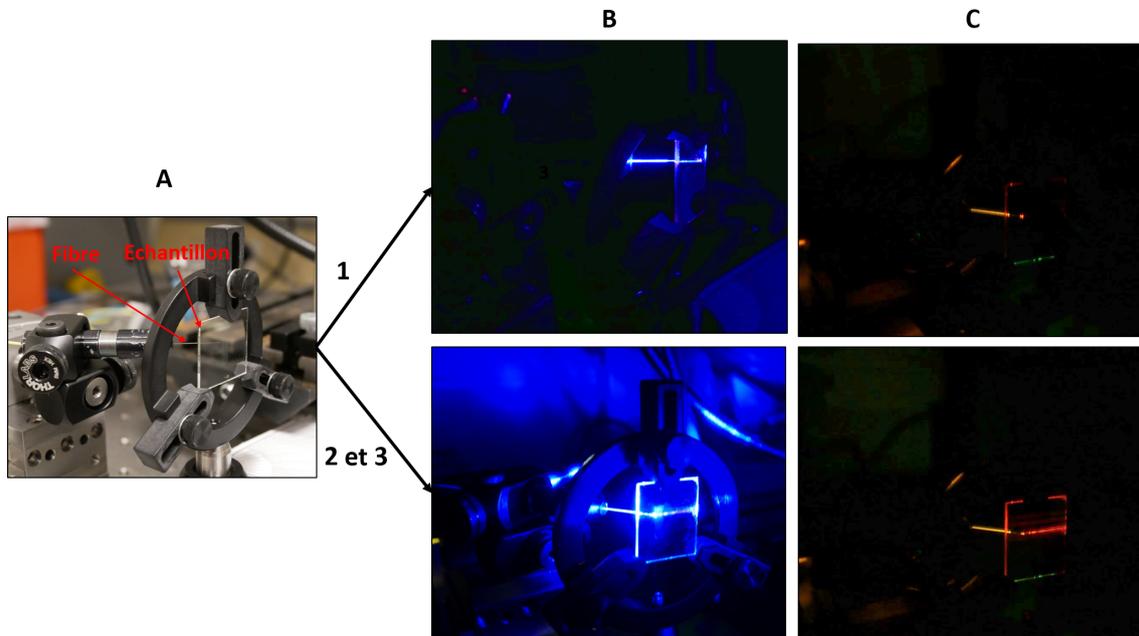


FIGURE VIII.10 – Positionnement de la fibre d'excitation et de l'échantillon dans le dispositif de mesure (A) et photographies en face avant d'un échantillon guide canal / réseau de diffraction exposé à une excitation à 450 nm sans filtre (B) et avec filtre (C). L'excitation est faite soit en dehors des réseaux (configuration 1, haut), soit via les réseaux (configurations 2 et 3, bas).

Les illustrations précédentes indiquent donc qu'il est possible de coupler la lumière dans le guide via les réseaux (configurations 2 et 3). Toutefois, alors qu'il a été possible de détecter un signal d'émission dans les configurations 1 et 2, i.e. lorsque la détection est effectuée en face de la source d'excitation, quand le détecteur était placé au niveau des guides nus, soit décalé du spot d'excitation et des réseaux (configuration 3), aucun signal n'a pu être mesuré. Ainsi, même si le signal de fluorescence se propageant dans le guide est observable à l'œil nu dans cette configuration, il n'est pas mesurable par le détecteur. On a pu voir dans le chapitre VI que la visualisation du signal lumineux en vue de dessus n'est qu'une visualisation indirecte, illustrant des pertes optiques, et qu'elle ne permet pas de quantifier le signal guidé. La configuration du banc dans son état actuel n'est donc pas adaptée pour récolter un signal guidé en sortie du guide. Pour remédier à ce problème, il faudrait par exemple être en mesure de récolter le signal de fluorescence sur la face de sortie du guide comme cela a été réalisé dans le chapitre précédent, mais cette configuration serait difficilement extrapolable à une mesure en cellule microfluidique. Comme cela a été proposé en introduction de la thèse mais n'a pas pu être testé dans ce travail, une autre option plus adaptée consisterait à munir la sortie du guide avec des

coupleurs diffractant de façon à extraire efficacement le signal guidé vers le photo-détecteur.

Les études précédentes ont donc permis de valider séparément le dispositif de mesure avec la détection d'un signal de fluorescence premièrement dans la cellule microfluidique mais en mode non guidé et deuxièmement en mode guidé mais sans la cellule, et l'association des deux configurations devra faire l'objet de validations ultérieures. A ce stade, nous terminons ce chapitre en décrivant de nouvelles mesures de fluorescence en mode non guidé utilisant la cellule microfluidique de façon à réaliser des mesures en présence d'air ou d'eau.

VIII.5 Problématiques de mesures

Deux échantillons pleine plaque (nommés E2 et E3) ont été préparés dans les mêmes conditions que E1 afin de tester la reproductibilité des mesures de fluorescence. E2 a tout d'abord subi une série de plusieurs cycles (air/eau), conformément aux études réalisées précédemment. Contrairement à E1, on a pu constater une chute très rapide du signal de fluorescence au cours du temps, ce qui ne permet donc pas de réaliser des mesures reproductibles ou comparatives. On a également remarqué une délamination de la couche quand l'échantillon était retiré de la cellule et séché. Pour pouvoir quantifier cette chute d'intensité dans le temps, un troisième échantillon E3 a été testé à l'air. La Figure VIII.11 représente l'évolution de l'intensité de fluorescence dans le temps. Il est à noter que l'excitation a été faite en continue, soit sans interruption entre deux mesures. Sur cette figure, on observe tout d'abord que l'intensité de fluorescence initiale est comparable aux mesures réalisées à l'air pour l'échantillon E1 (Figure VIII.6 et VIII.8), puis cette intensité diminue de plus de 50% en cinq minutes d'exposition lumineuse. Cet échantillon a également subi des cycles de mesure avec de l'eau, et il a présenté les mêmes traces de délamination observées précédemment pour E2. Cette observation suppose que la délamination découle d'une exposition lumineuse dans l'eau. Ce phénomène a déjà été observé et discuté dans des études antérieures (chapitre V) et il illustre probablement un manque de stabilité chimique des échantillons dans l'eau.

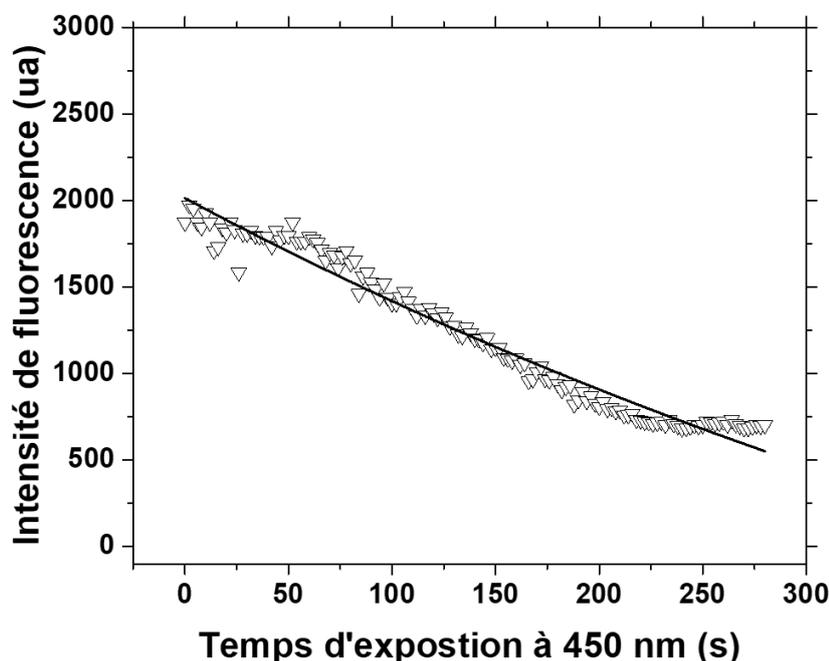


FIGURE VIII.11 – Évolution de l'intensité de fluorescence dans le temps lors de l'excitation en continue à 450 nm de l'échantillon E3.

Rappelons que l'échantillon E1 a été élaboré dans les mêmes conditions que E2 et E3. Cet échantillon a subi plusieurs mesures en milieu aqueux sans jamais présenter de délamination, tandis que le signal de fluorescence demeurait reproductible dans un intervalle de temps de plusieurs semaines. Contrairement aux échantillons E2 et E3 qui venaient juste d'être préparés avant les mesures de fluorescence, l'échantillon E1 avait quant à lui subi un vieillissement de deux mois avant les premières mesures. On peut donc supposer qu'un vieillissement suffisant a un effet bénéfique sur la stabilisation chimique de l'échantillon et la reproductibilité du signal mesuré.

Pour tester cette hypothèse et accélérer les effets de vieillissement, un post-traitement a été effectué à 50°C pendant une nuit sur un nouvel échantillon élaboré avec guide plan et réseaux de diffraction (E4). Cette étape supplémentaire avait pour but de stabiliser la couche, donc d'éviter sa délamination, et également de vérifier si ce vieillissement accéléré avait un effet bénéfique sur la stabilisation du signal d'émission. L'excitation a tout d'abord été réalisée en continue en utilisant les configurations de mesure 1 et 2 présentées dans le paragraphe VIII.4. Pour rappel, la configuration 1 correspond à une excitation en dehors des réseaux et la configuration 2 à une excitation via les réseaux. Dans les deux cas, le détecteur est positionné en face de la source

d'excitation. La Figure VIII.12 représente l'évolution dans le temps de l'intensité de fluorescence et montre de nouveau une chute graduelle de l'intensité d'émission dans le temps. Cette chute est similaire quelle que soit la configuration de mesure. Comme précédemment, ce phénomène se traduit par une diminution du signal d'environ 50% pendant les cinq premières minutes, après quoi la chute d'intensité tend à ralentir. Par ailleurs, cette chute est irréversible puisque si la fibre est décalée puis repositionnée sur la même zone d'excitation, le signal n'augmente pas et continue à diminuer au cours d'une nouvelle exposition lumineuse.

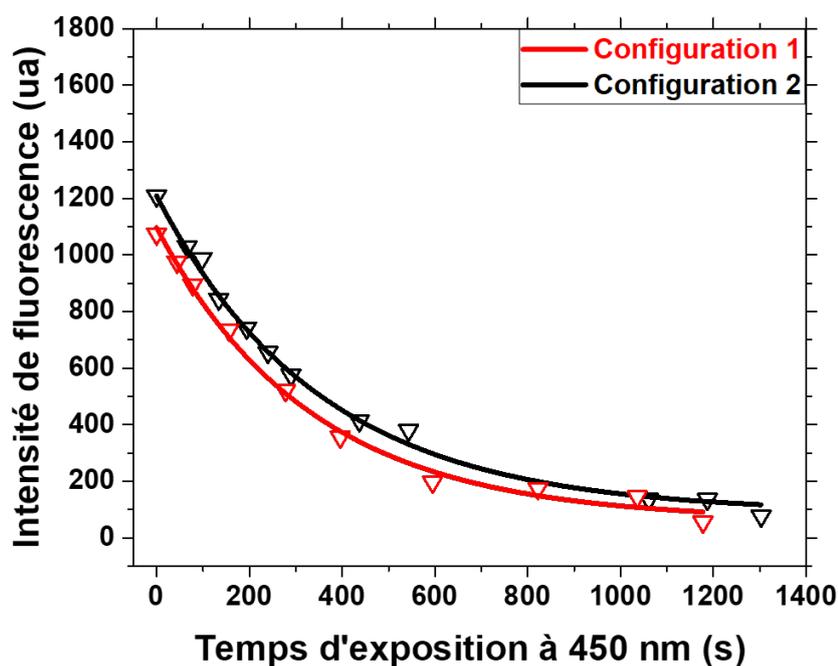


FIGURE VIII.12 – Évolution de l'intensité de fluorescence dans le temps lors de l'excitation en continue à 450 nm de l'échantillon E4 après post-traitement additionnel d'une nuit à 50°C.

Ce problème de chute d'intensité peut provenir d'un effet photo-induit découlant d'une excitation en continu trop agressive qui pourrait avoir un impact sur l'environnement du fluorophore [6]. On sait que lors d'une excitation lumineuse les électrons des fluorophores vont atteindre un état excité qui, dans le cas du Rudpp, vont mettre quelques microsecondes avant de revenir à leur état fondamental et émettre un photon. Ainsi, chaque molécule de fluorophore ne va pas être désexcitée en même temps, ce qui peut se traduire par des moments de latence lors de l'émission, et/ou un environnement hétérogène du fluorophore, et peut entraîner des phénomènes de photobleaching [6]. De plus, l'intensité de fluorescence diminue quand la concentration en oxygène augmente, donc le phénomène observé peut également être dû à une photo-oxydation de la matrice d'encapsulation qui pourrait entraîner un enrichissement de l'environnement du fluorophore en oxygène et une diminution de son intensité de fluorescence. Dans tous les cas,

cette diminution d'intensité nécessitera de nouvelles études dans le futur afin d'en comprendre l'origine et de s'en affranchir. Enfin, on remarque également que l'intensité de fluorescence est légèrement plus élevée quand l'excitation se fait par les réseaux (configuration 2). On sait que les réseaux de diffraction et la couche guidante sont élaborés à partir de la même résine à base de TiBzAc, mais ces deux composantes ne possèdent pas le même indice de réfraction puisque celui des réseaux correspond en réalité à celui d'un composite air / TiBzAc, i.e. un indice de réfraction intermédiaire entre celui de l'air ($n=1$) et celui de la résine TiBzAc ($n=1,85$ à 450 nm). Ainsi, les réseaux pourraient présenter un comportement équivalent à celui d'un dépôt antireflet et expliquer une intensité un peu supérieure à celle obtenue lors d'une excitation sans réseau.

Nous avons terminé cette étude en reprenant des mesures au cours du temps mais cette fois-ci en éteignant la source d'excitation entre chaque mesure. La durée de chaque excitation était d'environ cinq secondes. Les mesures ont été réalisées sur le même échantillon avec guide plan (E4), en se déplaçant sur une zone qui n'avait pas été excitée auparavant, et sur un nouvel échantillon (E5) possédant cette fois-ci un guide canal. Les mesures ont été effectuées en utilisant la configuration 2, soit une excitation par les réseaux. Cette étude est illustrée par la Figure VIII.13 où l'échelle de temps correspond à la durée réelle d'exposition lumineuse (sans tenir compte de la durée des phases d'extinction de la source d'excitation). On peut constater dans un premier temps que, quel que soit l'échantillon testé, la chute d'intensité est à peu près linéaire avec des pentes relativement équivalentes. Dans les deux cas, après une exposition totale d'une centaine de secondes, on observe une chute d'intensité de l'ordre de 40% qui est en adéquation avec celles illustrées dans la Figure VIII.12 après une durée d'exposition en continue identique. Il est à noter que, pour l'échantillon E4, les mesures au-delà de 60 secondes ont été réalisées le lendemain sans déplacer l'échantillon. On note ainsi que, malgré une certaine dispersion des mesures, la décroissance d'intensité le lendemain est toujours linéaire avec une pente inchangée.

Ces nouveaux résultats ont donc une conséquence pratique sur la mise en œuvre des mesures de fluorescence. Leur bonne reproductibilité montre tout d'abord la possibilité de tracer un abaque de référence tenant compte de la chute d'intensité et permettant, après correction de cet abaque, d'effectuer plusieurs mesures comparatives sur un même échantillon. Par ailleurs, si une excitation discontinue ne permet pas d'éliminer la décroissance de fluorescence dans le temps, elle permet d'envisager des mesures fréquentes dans un laps de temps court réduisant cette décroissance. La Figure VIII.13 montre ainsi qu'il est possible d'effectuer une dizaine de mesures en une soixantaine de seconde. Ces conditions sont tout à fait envisageables pour des études avec la cellule microfluidique puisque le temps de pompage du liquide dans la cuvette n'est que de quelques secondes, et il suffirait donc d'éteindre la source lumineuse pendant cette étape puis de la rallumer pour effectuer la mesure.

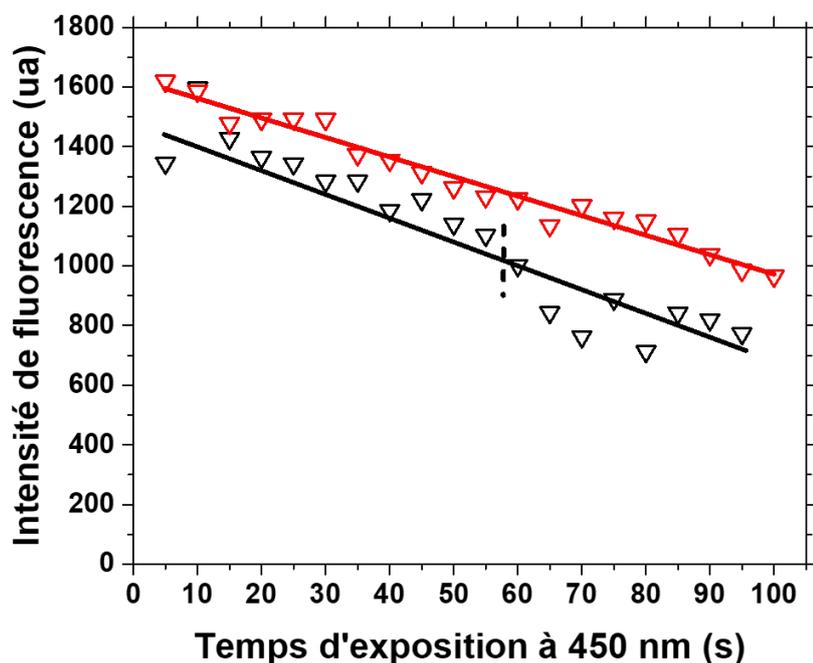


FIGURE VIII.13 – Évolution de l'intensité de fluorescence dans le temps lors de l'excitation discontinue à 450 nm de l'échantillon E4 avec guide plan (noir) et de l'échantillon E5 avec guide canal (rouge) après soumission à un post-traitement supplémentaire d'une nuit à 50°C. Pour l'échantillon avec guide plan, les pointillés correspondent à l'interruption des mesures avant reprise le lendemain.

VIII.6 Conclusion

Nous avons étudié la fabrication d'une cellule microfluidique compatible avec des mesures de fluorescence en mode guidé. Pour ce faire, deux types de moule ont été élaborés, l'un exploitant une technique de gravure par lithographie et l'autre par impression 3D. Le moule obtenu par impression 3D a permis de fabriquer une cellule montrant une bonne capacité d'écoulement du liquide dans les capillaires et une bonne étanchéité. L'adaptation du banc optique a par ailleurs permis d'obtenir des spectres d'émission conformes à celui du fluorophore Rudpp. Ce dispositif a ensuite été adapté à des mesures de fluorescence en cellule microfluidique sur des échantillons pleine plaque. Pour ce faire, il s'est avéré utile d'exciter l'échantillon sur verre par sa face arrière afin que la face sensible soit en contact avec la cuvette de la cellule. Il a été démontré qu'une telle excitation par la face arrière était possible puisque le signal de fluorescence n'était que faiblement inférieur à celui obtenu en excitant par la face avant. Les mesures de fluorescence dans la cellule microfluidique ont une nouvelle fois démontré que la couche dopée avec le fluorophore Rudpp était compatible avec la détection d'oxygène et des mesures sur plusieurs cycles alternant milieu

aqueux et air ont donné des spectres reproductibles et ont ainsi validé le dispositif de mesure. Mais à ce stade la qualité de la cellule microfluidique n'a pas permis de l'utiliser pour des mesures en mode guidé et cela nécessitera des optimisations ultérieures. Ce dispositif de mesure a été extrapolé à des mesures de fluorescence sans la cellule *via* le couplage du signal d'excitation par les réseaux de diffraction mais la quantification du signal émis en mode guidé n'a pour le moment pas été possible, ce qui nécessitera également de trouver des solutions pour extraire efficacement ce signal. Enfin, alors qu'un échantillon suffisamment vieilli donnait des spectres reproductibles et montrait une bonne stabilité chimique lors des mesures, des tests pratiqués sur des échantillons fraîchement préparés n'ont pas permis de reproduire les résultats, l'intensité de fluorescence chutant au cours du temps et ces échantillons souffrant de délamination après avoir été exposés au signal d'excitation en milieu aqueux. Une étude plus poussée a mis en évidence la possibilité de s'affranchir partiellement de ces effets en excitant l'échantillon de manière discontinue. Toutefois, il sera par la suite nécessaire de reprendre les études pour s'en affranchir définitivement. Ces études devraient ainsi permettre de comprendre l'origine de la chute du signal de fluorescence et de la délamination des échantillons afin de remédier à ces problèmes. Il semble en particulier que le vieillissement des échantillons joue un rôle favorable en ce sens et il sera donc nécessaire de comprendre ces effets et d'adapter le protocole d'élaboration de l'architecture guidante afin de les accélérer.

Références

- [1] A. Mata, A.J. Fleischman, and S. Roy. Characterization of polydimethylsiloxane (PDMS) properties for biomedical micro/nanosystems. *Biomed Microdevices.*, 7(4):281–293, dec 2005.
- [2] D. A Chang-Yen and B. K. Gale. An integrated optical oxygen sensor fabricated using rapid-prototyping techniques. *Lab Chip*, 3:297–301, aug 2003.
- [3] K. F. Lei, K.-F.Lee, and M. Y. Lee. A flexible PDMS capacitive tactile sensor with adjustable measurement range for plantar pressure measurement. *Microsyst. Technol.*, 20:1351–1358, jui 2003.
- [4] A. Piruska, I. Nikcevic, S. H. Lee, C. Ahn, W. R. Heineman, P. A. Limbach, and C. J. Seliskar. The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. *Lab Chip*, 5:1348–1354, nov 2005.
- [5] L. Xiong, P. Chen, and Q. Zhou. Adhesion promotion between PDMS and glass by oxygen plasma pre-treatment. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 28(11):1046–1054, jun 2014.
- [6] P. Hartmann, M. J.P. Leiner, and P. Kohlbacher. Photobleaching of a ruthenium complex in polymers used for oxygen optodes and its inhibition by singlet oxygen quenchers. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 51(1):196 – 202, Aug 1998.

Conclusion générale et perspectives

Les capteurs chimiques optiques (CO) ont fait l'objet de nombreuses études qui ont permis de développer et commercialiser des capteurs inspirés de l'optique intégrée et de la photonique, mais la recherche dans ce domaine demeure très présente en vue d'améliorer toujours plus les performances des capteurs, que ce soit au niveau de leur sensibilité et/ou de leur sélectivité. En biologie, pour contrôler le bon développement des cellules dans un milieu de culture cellulaire, il est important de pouvoir surveiller en temps réel des paramètres physico-chimique tel que l'oxygène dissous, le pH ou encore la température. Nous avons fait le choix ici d'étudier spécifiquement la détection d'oxygène dissous à l'aide d'un complexe de ruthénium, le Rudpp. Ce complexe est un fluorophore dont la sensibilité à l'oxygène dissous est basée sur un mécanisme d'extinction de fluorescence.

L'objectif de ces travaux de thèse était d'orienter la recherche sur les capteurs CO vers des directions innovantes visant à augmenter la sensibilité de détection de l'oxygène dissous en proposant une architecture micro-structurée inspirée de la littérature et basée sur les principes de l'optique guidée. Ce sujet étant très pluridisciplinaire, il était important de maîtriser chaque étape du process d'élaboration et de validation des performances. Le procédé sol-gel est l'instrument clé utilisé dans ce travail et il a donc été nécessaire dans un premier temps de reprendre et adapter des formulations et protocoles sol-gel déjà étudiés il y a quelques années au LMGP pour le dépôt de couche mince.

Tout d'abord, l'étude d'une résine photo-polymérisable sous UVA à base d'un précurseur hybride O/I EETMOS a montré des propriétés opto-géométriques compatibles avec son utilisation comme sous-couche de gaine, notamment un faible indice de réfraction de 1,53 à 633 nm pour une épaisseur d'environ 3 μm . Des simulations optiques ont montré que cette épaisseur était suffisamment élevée pour isoler optiquement le guide d'onde d'un substrat de silicium. Ensuite, nous avons montré qu'une résine sol-gel tout inorganique TiBzAc photogravable en une seule étape lithographique (insolation sélective / développement) était un choix intéressant pour servir

Conclusion générale et perspectives

de couche guidante. En effet, les différentes caractérisations par ellipsométrie spectroscopique, spectrophotométrie et AFM montrent qu'une telle couche déposée à partir de cette résine présente un indice de réfraction élevé d'environ 1,76 à 633 nm, ainsi qu'une bonne qualité optique et homogénéité de surface avec une rugosité inférieure au nanomètre. Cette couche est destinée à encapsuler le fluorophore Rudpp et, suivant le taux de dopage, l'épaisseur peut être modulée entre 190 et 260 nm. Des premières mesures de fluorescence en mode non guidé réalisées au LMGP sur des couches pleines plaque ont permis de valider la compatibilité de cette matrice d'encapsulation avec la détection de variations en teneur d'oxygène.

La photogravure séparée des guides canaux et des réseaux de diffraction a permis de mettre en place une procédure expérimentale qui a ensuite été extrapolée pour associer ces deux composantes sous la forme d'une architecture micro-structurée. Ce travail nous a permis de mettre en évidence tout le potentiel de la résine sol-gel photogravable TiBzAc et a conduit à une architecture sol-gel qui, à notre connaissance, n'a encore jamais été proposée dans la littérature. Les études expérimentales ont été supportées par différentes modélisations, et la concordance entre toutes ces études a permis de valider l'architecture finale. Une première preuve de concept d'un couplage lumineux efficace dans une architecture micro-structurée constituée de réseaux de diffraction et de guides canaux de 1 mm de long, totalement réalisée par voie sol-gel, a ainsi été fournie. L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'une publication et de plusieurs communications scientifiques. En revanche, les dépôts à partir de la résine époxyde ont révélé des défauts sous la forme de stries radiales présentant des reliefs de l'ordre de la centaine de nanomètre. En effet, l'utilisation dans la formulation du sol de solvants plus ou moins volatils peut engendrer des tensions de surfaces causant ces variations locales d'épaisseur. Il serait donc intéressant dans le futur de tester en quoi l'utilisation d'un solvant peu volatile comme le propylène glycol permet de s'affranchir de ces défauts. En effet, même si la présence de ces stries n'a pas empêché de valider le couplage lumineux dans l'architecture guidante, celles-ci peuvent être à l'origine de pertes de propagation réduisant la longueur des guides canaux sur silicium à environ 1 mm. Par la suite, nous avons donc poursuivi cette étude en utilisant un substrat de verre ayant un indice de réfraction d'environ 1,5 et ne nécessitant pas l'utilisation d'une sous-couche de gaine à faible indice.

Le passage au substrat de verre a nécessité des adaptations du protocole de photolithographie pour la gravure des architectures guide canal / réseaux de diffraction. Les caractérisations opto-géométriques ont montré que ce changement de procédure n'avait pas d'impact sur la dimensionnalité des différentes structures et a finalement permis de rendre le procédé plus robuste. Ce changement de substrat a également permis de multiplier par un facteur cinq la longueur de propagation lumineuse, puisque des guides canaux avec une longueur allant jusqu'à 5 mm ont pu être étudiés. Une étude sur le positionnement spatial de la fibre a aussi démontré qu'un couplage par les réseaux de diffraction présente une tolérance accrue de positionnement axial

Conclusion générale et perspectives

et vertical par rapport à un couplage par la tranche, ce qui confirme que notre architecture est bien adaptée à une intégration dans une plateforme microfluidique. Enfin, il a été possible de récolter un signal de fluorescence en sortie de guide par des mesures qualitatives du signal de fluorescence en mode guidé.

Sur la base de ces résultats, nous avons ensuite étudié la possibilité de détecter le signal de fluorescence via un dispositif incluant un système microfluidique. Tout d'abord, une cellule microfluidique à base de PDMS élaborée à partir d'un moule fabriqué par impression 3D a montré un bon écoulement des fluides à l'intérieur des canaux de la cellule et une bonne étanchéité de la structure. L'intégration dans cette cellule d'une couche dopée avec le fluorophore Rudpp a permis de détecter des variations d'oxygène, et des mesures de fluorescence reproductibles sur plusieurs cycles alternant milieu aqueux et air ont été réalisées permettant ainsi de valider le dispositif. A ce stade, la qualité de la cellule microfluidique n'a pas permis de l'utiliser pour des mesures en mode guidé, mais ce dispositif a pu être extrapolé à des mesures de fluorescence sans la cellule via le couplage du signal d'excitation par les réseaux de diffraction. Cependant, la quantification du signal émis en mode guidé n'a pour le moment pas été possible, ce qui nécessitera dans le futur de trouver des solutions pour extraire efficacement ce signal dans un dispositif incluant une cellule microfluidique. Par exemple, il serait intéressant de graver des réseaux de diffraction à la sortie du guide de façon à extraire efficacement le signal guidé vers le photo-détecteur.

Des tests de reproductibilité sur de nouveaux échantillons ont également révélé des problèmes pouvant nuire à une étude comparative. En effet, quand les échantillons étaient fraîchement préparés et mis en contact avec de l'eau sous excitation lumineuse, nous avons pu observer une délamination de la couche après séchage ainsi qu'une chute de l'intensité de fluorescence au cours du temps. A l'inverse, ces problèmes n'ont pas été rencontrés sur un échantillon vieilli plusieurs semaines avant les mesures. Cette observation implique que le vieillissement de la couche pourrait avoir un effet bénéfique sur sa stabilisation chimique et la reproductibilité du signal de fluorescence. Cependant, une tentative de vieillissement accéléré de la couche par un post-traitement complémentaire à 50°C pendant une nuit n'a pas permis à ce stade de conclure sur cet effet bénéfique, ce qui devra également faire l'objet d'études plus approfondies. Nous avons toutefois pu mettre en évidence qu'il était possible de s'affranchir partiellement de la chute d'intensité en excitant l'échantillon de manière discontinue. De nouvelles études plus poussées devront être menées afin de comprendre l'origine de ce phénomène et de s'en affranchir définitivement. Par ailleurs, les couches élaborées dans cette étude présentent un angle de contact à l'eau d'environ 65° illustrant un caractère relativement hydrophile qui pourrait expliquer leur instabilité chimique au contact de l'eau. Ainsi, une solution pour rendre la couche plus robuste au contact de l'eau serait de la rendre plus hydrophobe. En effet, de nombreux travaux ont démontré qu'un caractère hydrophobe des couches sensibles pouvait augmenter leur stabilité chimique et

Conclusion générale et perspectives

favoriser la pénétration des molécules d'oxygène, permettant ainsi d'améliorer leur sensibilité de détection. Il serait donc intéressant de reprendre la formulation du sol à base de TiBzAc en y incorporant des précurseurs sol-gel silicatés à base de groupements alkyles qui pourraient ainsi réduire le caractère hydrophile de la couche. Toutefois, l'ajout de tels groupements pourrait avoir une influence sur les propriétés opto-géométrique et le caractère photosensible de la résine, ce qui nécessitera donc probablement des adaptations du protocole d'élaboration de l'architecture microstructurée.

En résumé, ces travaux de thèse constituent une première étape vers la mise au point de nouveaux capteurs CO basés sur une configuration guide d'onde canal / réseaux de diffraction pour la détection d'oxygène dissous. Ils ont permis d'aboutir à différentes preuves de concept selon une approche par voie sol-gel totalement originale. Mais ils ont également mis en évidence de nombreuses problématiques qui devront faire l'objet d'études ultérieures pour lesquelles plusieurs pistes ont été proposées en vue d'aboutir à l'objectif visé dans un futur proche. En effet, la continuité de ces travaux a été rendue possible par le soutien du Labex CEMAM qui a attribué une deuxième bourse de thèse sur le sujet au LMGP. Cette nouvelle thèse sera menée par Ibtihel Marzouk qui a d'ores et déjà une bonne idée des challenges qui l'attendent puisqu'elle a déjà travaillé sur l'amélioration d'une partie des problématiques rencontrées pendant son stage M2 au LMGP.

Liste des productions scientifiques

Publication

M. Bonnel, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, et M. Langlet, « Micro-structuration of a sol-gel architecture for channel waveguide / diffraction grating coupling », *Opt. Mater.*, vol. 92, p. 36-45, juin 2019.

Communications scientifiques

International Congress on Advanced Materials Sciences and Engineering 2019, Osaka (Japan). Oral: Sol-Gel Based Direct Photolithography: Principle and Applications ; **David Riassetto**, Morgane Bonnel & Michel Langlet.

EMRS Spring Meeting 2019, Nice (France). Poster: New generation of sol-gel transducers for chemical optical sensors working in biological media ; **Morgane Bonnel**, David Riassetto, Alain Morand, Davide Bucci & Michel Langlet.

Matériaux Strasbourg 2018, Strasbourg (France). Oral : Nouvelle génération de capteur chimique optique opérant dans les milieux biologiques ; **Morgane Bonnel**, David Riassetto, Alain Morand, Davide Bucci, et Michel Langlet.

Demi-journée de la Fédération des Micro et NanoTechnologie 2018, Grenoble

Liste des productions scientifiques

(France). Oral: New generation of sol-gel transducers for chemical optical sensors working in biological media ; **Morgane Bonnel**, David Riassetto, Davide Bucci & Michel Langlet.

Journée Sol-Gel Auvergne Rhône-Alpes 2018, Saint-Etienne (France). Oral : Nouvelle génération de capteur chimique optique opérant dans les milieux biologiques ; **Morgane Bonnel**, David Riassetto, Davide Bucci, et Michel Langlet.

Demi-journée de la Fédération des Micro et NanoTechnologie 2017, Grenoble (France). Poster: New generation of sol-gel transducers for chemical optical sensors working in biological media ; **Morgane Bonnel**, David Riassetto, Davide Bucci & Michel Langlet.

Activités annexes à la thèse

Mars – Juillet 2019 | Co-encadrement d'un stage M2 de Ibtiel Marzouk sur l'étude d'architectures microstructurées de guide d'onde canal / réseau de diffraction élaborées par voie sol-gel.

Avril – Juin 2018 | Co-encadrement d'un stage IUT de Thibault Grand sur l'optimisation de réseaux de diffraction.

2017 – 2019 | Vacation Nano@school pour l'atelier nanomonde (initiation à la microscopie optique et à la microscopie à force atomique pour des classes de Première et Terminale).

2016 – 2019 | Co-représentante des doctorants au sein du groupe Hygiène et Sécurité du LMGP.

2016 – 2018 | Responsable de l'atelier azote liquide au parvis des sciences (recrutement de volontaire, organisation des équipes, mise en place de l'atelier et évolution des expériences).

Résumé

Une application phare des capteurs chimiques optiques miniaturisés est la surveillance en temps réel des cultures cellulaires dans le domaine biomédical. Le principe de ces capteurs repose essentiellement sur des variations du signal de fluorescence lorsqu'un fluorophore, incorporé dans une matrice perméable aux espèces gazeuses ou ioniques et excité à une longueur d'onde adéquate, est mis en contact avec un analyte, e.g. l'oxygène dissous (OD) en milieu aqueux. Leur intégration sous la forme de dispositifs miniaturisés repose sur le dépôt d'une matrice en couche mince dopée avec le fluorophore. Si cette configuration est parfaitement adaptée à des dispositifs miniaturisés, elle souffre de restrictions en termes de limite de détection en raison de la faible quantité de fluorophores incorporés dans la couche mince et de la faible fraction de lumière émise redirigée vers le photodétecteur. La thèse vise à proposer une nouvelle configuration de capteur basée sur la fabrication par voie sol-gel de guides d'onde canaux dopés avec un fluorophore et munis de coupleurs diffractant. Ce travail met particulièrement en évidence le potentiel d'une résine sol-gel à base de TiO_2 à indice de réfraction élevé et qui peut être gravée en une seule étape photolithographique (insolation sélective / développement) pour former un motif donné. Nous présentons tout d'abord le processus d'élaboration de l'architecture micro-structurée composée de réseaux de diffraction gravés sur des guides d'ondes canaux. Les deux composantes de cette architecture ont été optimisées sur la base de caractérisations et de modélisations opto-géométriques. L'efficacité du couplage lumineux dans le guide canal à l'aide de réseaux de diffraction est ensuite présentée et discutée, ainsi que des études mettant en évidence la possibilité de récolter un signal de fluorescence se propageant dans le guide. Enfin, l'intégration du dispositif dans un système microfluidique a permis de réaliser des premières mesures de fluorescence selon une procédure appropriée à l'application visée, i.e. être capable in fine de mesurer des taux d'OD variables dans différents fluides via des mesures de fluorescence en mode guidé.

Mots-clefs: guide d'onde canal, réseaux de diffraction, sol-gel, oxygène dissous, photolithographie, fluorescence.

Abstract

A flagship application of miniaturized chemical optical sensors is the real-time monitoring of cell cultures in the biomedical field. The principle of these sensors is based on variations of the fluorescence signal when a fluorophore, encapsulated in a matrix permeable to gaseous or ionic species and excited to a suitable wavelength, is contacted with an analyte, e.g. dissolved oxygen (DO) in an aqueous medium. Their integration in the form of miniaturized devices is based on the deposition of a thin-layer matrix doped with the fluorophore. While this configuration is perfectly suited to miniaturized devices, it suffers from limitations in terms of detection limit due to the small amount of fluorophores incorporated in the thin-film matrix and to the small fraction of light emitted redirected toward the photodetector. The thesis aims at proposing a new sensor configuration based on the sol-gel fabrication of fluorophore-doped channel waveguides equipped with diffracting couplers. This work particularly highlights the potential of a high refractive index titanium oxide based sol-gel photoresist that can be imprinted through a single photolithography step (selective insolation / development) to form a given pattern. We firstly present the elaboration process of the micro-structured architecture composed of diffraction gratings imprinted on channel waveguides. Both components of this architecture have been optimized based on opto-geometrical characterizations and modeling. The efficiency of light coupling in the channel waveguide using diffraction gratings is then presented and discussed, as well as studies showing the possibility to collect a fluorescence signal propagating in the waveguide. Finally, the integration of the device into a microfluidic system made it possible to carry out first fluorescence measurements according to a procedure appropriate to the intended application, i.e. to be able in fine to measure variable DO levels in different fluids via fluorescence measurements in guided configuration.

Keywords: channel waveguide, diffraction gratings, sol-gel, dissolved oxygen, photolithography, fluorescence.