



Micro-capteur optique pour la caractérisation des dépôts de pulvérisation en agriculture

Anis Taleb Bendiab

► To cite this version:

Anis Taleb Bendiab. Micro-capteur optique pour la caractérisation des dépôts de pulvérisation en agriculture. Autre. Université Montpellier, 2020. Français. NNT : 2020MONTG030 . tel-03157349

HAL Id: tel-03157349

<https://theses.hal.science/tel-03157349>

Submitted on 3 Mar 2021

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 L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En agro-ressources, Procédés, Aliments, Bioproduits

École doctorale GAIA

Unité de recherche UMR ITAP

MICRO-CAPTEUR OPTIQUE POUR LA CARACTERISATION DES DEPOTS DE PULVERISATION EN AGRICULTURE

Présentée par Anis TALEB BENDIAB

Le 19 novembre 2020

Sous la direction de Caroline Vigreux (co-Directrice de thèse)
et Ryad BENDOULA (Directeur de thèse)

Devant le jury composé de

Wilfried Blanc, Directeur de Recherche CNRS, INPHYNI, Université Côte d'Azur

Bruno Wacogne, Directeur de Recherche CNRS, Institut FEMTO ST Institut, Université Bourgogne
Franche Comté

Annie Pradel, Directrice de Recherche CNRS, ICGM, Université de Montpellier

Lionel Bastard, Maître de Conférences, Grenoble INP-Phelma

Ryad Bendoula, Directeur de Recherche INRAE, UMR ITAP, Université de Montpellier

Caroline Vigreux, Maître de Conférences, ICGM, Université de Montpellier

Raphael K.Kribich, Maître de Conférences, IES, Université de Montpellier

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Co-directrice de thèse

Invité



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

Le recours aux produits phytosanitaires dans l'agriculture suscite de vifs questionnements compte tenu de leurs effets néfastes sur l'environnement. Différents leviers sont envisageables pour aider les agriculteurs à réduire la quantité de pesticides qu'ils utilisent. L'un de ces leviers consiste à optimiser les rendements de pulvérisation, et donc à pulvériser mieux pour pulvériser moins. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse. Il vise à prouver la faisabilité de micro-capteurs optiques à base de guides d'onde RIB, qui permettront à terme une mesure fiable et rapide de la pulvérisation des intrants sur les feuilles des plantes, de sorte à pouvoir l'optimiser. Il se base sur l'hypothèse que le guidage au travers des guides d'onde RIB se trouvera modifié par suite du dépôt de gouttelettes sur leur surface, via l'absorption d'une partie de l'onde évanescente.

Des guides d'onde RIB à base de couches minces chalcogénures dont le design a été optimisé par simulation ont été réalisés. Leur réponse vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau (principal constituant des pesticides) a ensuite été étudiée. Des expériences menées à la longueur d'onde $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, où le coefficient d'absorption de l'eau est de 50 cm^{-1} , ont permis de confirmer l'hypothèse de départ. Le dépôt de gouttelettes sur la surface d'un guide entraîne bien une diminution de l'intensité lumineuse transmise, diminution d'autant plus importante que le volume et le nombre des gouttes sont importants, résultats en accord avec les simulations. D'autres expériences menées entre 1 et $2 \mu\text{m}$ ont permis d'étudier la réponse spectrale en sortie du guide, et d'observer à nouveau les effets du dépôt de gouttelettes d'eau, avec apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'eau à 1,45 et $1,9 \mu\text{m}$. Une analyse multivariée a par ailleurs permis d'établir un modèle prédictif, permettant de remonter au volume des gouttes déposées, avec une précision de $0,36 \mu\text{l}$.

Ces premiers résultats prouvent la faisabilité de micro-capteurs optiques pour la détection de gouttelettes et en font une solution potentielle pour aider les agriculteurs à optimiser leurs procédés de pulvérisation.

Abstract

The use of phytosanitary products in agriculture raises serious questions given their harmful effects on the environment. Various levers can be considered to help farmers reduce the amount of pesticides they use. One of these levers consists in optimizing spraying yields, and therefore spraying better to spray less. It is in this context that this thesis work has been carried out. It aims at proving the feasibility of optical micro-sensors based on RIB waveguides, which will eventually allow a reliable and fast measurement of the spraying of inputs on the leaves of plants, so that it can be optimized. It is based on the hypothesis that the guidance through RIB waveguides will be modified following the deposition of droplets on their surface, via the absorption of part of the evanescent wave.

RIB waveguides based on chalcogenide thin films whose design has been optimized by simulation have been realized. Their response to the deposition of water droplets (main constituent of pesticides) was then studied. Experiments carried out at wavelength = 1.55 μm , where the water absorption coefficient is 50 cm^{-1} , confirmed the initial hypothesis. The deposition of droplets on the surface of a guide does indeed lead to a decrease in transmitted light intensity, a decrease all the more important as the volume and the number of drops are important, results in agreement with the simulations. Other experiments carried out between 1 and 2 μm allowed to study the spectral response at the output of the guide, and to observe again the effects of water droplet deposition, with the appearance of absorption bands characteristic of water at 1.45 and 1.9 μm . A multivariate analysis also allowed establishing a predictive model, allowing to go back to the volume of the deposited drops, with a precision of 0.36 μl .

These initial results prove the feasibility of optical micro-sensors for droplet detection and make them a potential solution to help farmers optimize their spraying processes.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE A.....	7
I. Contexte général concernant l'usage des pesticides.....	9
II. Les pesticides en agriculture : nature, impact et réglementation.....	10
II.1. Les pesticides (ou produits phytosanitaires).....	10
II.2. Impact des produits phytosanitaires et efforts mis en œuvre pour réglementer leur usage.....	11
III. Méthodes de caractérisation de la pulvérisation des produits phytosanitaires en agriculture.....	13
III.1. Métrologie des gouttelettes pulvérisées.....	14
III.2. Métrologie des dépôts de pulvérisation.....	15
IV. Vers des capteurs optiques pour la mesure surfacique des dépôts de pulvérisation.....	18
IV.1. Généralités sur les capteurs.....	18
IV.1.1. Définition d'un capteur et principe de fonctionnement.....	18
IV.1.2. Quelques exemples de capteurs.....	19
IV.2. Les capteurs à champ évanescent.....	22
IV.3. La spectroscopie proche infrarouge.....	25
IV.4. L'analyse multivariée en spectroscopie.....	26
IV.5. Positionnement du projet et objectifs de la thèse.....	28
Références.....	32
CHAPITRE B.....	39
I. Généralités sur les guides d'ondes.....	41
I.1. Principes d'optique guidée.....	41
I.1.1. Approche géométrique.....	41
I.1.2. Approche ondulatoire.....	44
I.1.3. Approche électromagnétique.....	46
I.2. Les pertes en optique guidée.....	48
I.3. Le champ évanescent.....	49
I.4. Justification du choix des guides d'onde de type RIB.....	51
II. Choix des paramètres opto-géométriques.....	52
II.1. Présentation de l'outil de simulation utilisé.....	52
II.2. Analyse modale : optimisation des paramètres opto-géométriques transverses.....	53

II.3. Design retenu pour notre étude.....	58
III. Simulation de l'effet du dépôt de gouttelettes.....	59
Références	63
CHAPITRE C	65
I. Fabrication des guides d'onde RIB	67
I.1. Dépôt des couches par co-évaporation thermique.....	68
I.2. Photolithographie.....	73
I.3. Gravure par usinage ionique.....	77
II. Caractérisation physico-chimique.....	78
II.1. Caractérisation des couches.....	79
II.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie à contact.....	79
II.1.2. Détermination de la composition par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB.....	80
II.1.3. Détermination des indices de réfraction par spectroscopie visible et proche infrarouge (méthode de Swanepoel).....	82
II.1.4. Calcul du gap optique par spectroscopie visible et proche infrarouge (méthode de Tauc).....	85
II.1.5. Résultats obtenus.....	86
II.2. Caractérisation des guides.....	88
III. Caractérisation optique.....	88
III.1. Préparation des faces d'entrée et de sortie des guides	88
III.2. Caractérisation à 1,55 μm	90
Références	93
CHAPITRE D.....	95
I. Test des guides sur banc optique à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$	97
I.1. Vérification de la sensibilité du guide d'onde vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau	98
I.2. Influence du volume de la goutte déposée sur l'intensité relative en sortie de guide	99
I.3. Influence de la position des gouttelettes déposées sur l'intensité relative en sortie de guide	100
I.4. Influence du nombre de gouttes déposées sur l'intensité relative en sortie de guide	102
II. Mesure spectrophotométrique entre 1,2 et 2 μm	103
II.1. Description du dispositif utilisé pour les mesures spectrophotométriques.....	104
II.2. Acquisition des spectres.....	104

II.3. Analyse en composantes principales (ACP).....	106
II.3.1. Description de la méthode ACP.....	107
II.3.2. Résultats.....	109
II.4. Modèle de prédiction.....	112
II.4.1. Description du modèle de régression des moindres carrés (PLS)	113
I.4.2. Résultats.....	115
Références	118
Conclusion générale.....	121

Table des figures

Figure A. 1. Les 6 clés de l'efficacité de pulvérisation(Deveau, 2009).....	13
Figure A. 2. Banc d'essai pour évaluer la dérive potentielle d'un pulvérisateur à air (Grella et al., 2019).....	14
Figure A. 3. Papier sensible à l'eau placé sur un cep de vigne, observé après pulvérisation.....	16
Figure A. 4. Schéma de positionnement des boîtes de Pétri (PD) et des papiers sensibles à l'eau (WSP) sur la table du banc d'essai (dimensions en mm)(Cerruto et al., 2019)	16
Figure A. 5. Photographie du réseau de capteurs résistifs utilisés pour caractériser les dépôts de pulvérisation(Kesterson et al., 2015).....	17
Figure A. 6. Principe de fonctionnement d'un capteur.....	19
Figure A. 7. Principe de fonctionnement d'un capteur (bio)chimique(Wenga, 2013).....	20
Figure A. 8. Biocapteur de la compagnie Accu-Chek, utilisé pour mesurer le taux de glucose dans le sang.....	20
Figure A. 9. Capteur MOS utilisé dans certains appareils photographiques numériques((Tengotaku, 2012).....	21
Figure A. 10. Capteur à champ évanescent basé sur une fibre optique(Fidanboyulu and Efendioglu, 2009)	22
Figure A. 11. Exemples de fibres microstructurées. A gauche : fibres à cœur plein en verre chalcogénure (LVC, Université de Rennes). Au centre : fibres à cœur plein en silice (X-lim, Université de Limoges). A droite : fibre à cœur creux en silice (Phlam/IRCICA, Université de Lille).	23
Figure A. 12. Image graphique du capteur laser ultrasensible pour la détection de la Covid-19 (crédit CONVAT).....	23
Figure A. 13. Vue de dessus du capteur de résonance plasmonique de surface (SPR) basé sur des guides d'onde et coupe transversale schématisée du guide d'onde RIB en silicium sur isolant (SOI) (en bas à gauche) (Yuan et al., 2015).....	24
Figure A. 14. Illustration schématisée d'un dispositif à base de guide d'onde RIB(Liu and Wang, 2018).	24
Figure A. 15. Spectre proche infrarouge de l'eau(Palmer and Williams, 1974).....	26
Figure A. 16. Matrice X des données initiales selon le modèle d'ACP.....	27
Figure A. 17. Indices de réfraction des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te (Vu Thi, 2014), et mise en évidence d'un domaine de compositions particulièrement attractif.....	30
Figure A. 18. Guides d'onde RIB à base de couches minces Ge-Se-Te(Thi, 2014) A gauche : vue de profil d'un guide droit. Au centre : guide spirale. A droite : jonctions Y.....	30
Figure B. 1. a) Schéma d'une fibre optique. b) Schéma d'un guide d'onde planaire.....	42
figure B. 2. Confinement de la lumière au sein du guide planaire.....	42
Figure B. 3. Phénomènes de réflexion et de réfraction d'un rayon optique incident à l'interface de deux milieux d'indices n_1 et n_2	43

Figure B. 4. Ondes en phase après deux réflexions : sur l'interface cœur/revêtement puis sur l'interface cœur/substrat.....	44
Figure B. 5. Propagation du champ électrique et du champ magnétique selon la direction de propagation z.....	46
Figure B. 6. Illustration du champ évanescent à profondeur de pénétration d_p	50
Figure B. 7. Illustration de quelques guides d'onde planaires 3D.....	51
Figure B. 8. a) Structure RIB étudié. b) Profil de champ du mode fondamental.....	54
Figure B. 9.a) Ensemble des triplets (W , H_c , h) permettant d'obtenir une propagation monomode (points noirs), les axes correspondant à chacun des trois paramètres géométriques du design.....	55
Figure B. 9.c) Ensemble des designs offrant une propagation monomode et caractérisées par un champ évanescent supérieur à 3.10^{-5}	56
Figure B. 9.d) Ensemble des designs offrant une propagation monomode, caractérisées par un champ évanescent supérieur à 3.10^{-5} et offrant une efficacité de couplage supérieure à 60 %.....	57
Figure B. 9. e) Designs à propagation monomode, avec un champ évanescent supérieur à 3.10^{-5} , offrant une efficacité de couplage supérieure à 60 % et pour lesquels $h/H_c > 0,5$	57
Figure B. 10. Design du guide d'onde RIB retenu.....	58
Figure B. 11. Modélisation sous logiciel Rsoft d'un guide d'onde RIB avec la présence d'une goutte au centre. Sur le schéma en haut à droite, 1 correspond au cœur, 2 correspond au guide plan, 3 correspond à la couche tampon, et 4 à la goutte).....	59
Figure B. 12. Variations de l'intensité relative en sortie du guide en fonction du volume de goutte d'eau déposée.....	60
figure B. 13. a) Représentation des trois positions de dépôt de goutte à la surface du guide d'onde : près de la zone d'injection de la lumière (Z_1), au milieu (Z_2) et près de la sortie du guide d'onde (Z_3).....	61
figure B. 13. b) Variations de l'intensité relative en sortie du guide en fonction de la position de la goutte d'eau déposée près de la zone d'injection, au centre et en fin de guide d'onde, et ce pour trois volumes différents : 2,5 μ l ; 5 μ l et 10 μ l.....	61
figure B. 14. Variations de l'intensité relative en sortie du guide en fonction du nombre de gouttelettes déposées successivement.....	62
Figure C. 1. a) Photographie du bâti de co-évaporation thermique utilisé pour le dépôt des couches Ge-Se-Te ; b) schéma explicatif de la technique de co-évaporation thermique.....	69
Figure C. 2. a) Creuset Utilisé Pour Le Tellure ; b) Creuset Utilisé Pour Le Sélénium.....	70
Figure C. 3. Schéma du positionnement du substrat de silicium et de la lame de microscope témoin sur le porte-substrat. Il est à noter qu'ils sont fixés à l'aide d'un scotch métallique spécial vide secondaire.....	70
Figure C. 4. Puissance de chauffe appliquée et vitesse d'évaporation du tellure pour les dépôts des couches Ge-Se-Te167 (couche tampon) et Ge-Se-Te168 (couche de cœur).....	72
Figure C. 5. Puissance de chauffe appliquée et vitesse d'évaporation du sélénium pour les dépôts des couches Ge-Se-Te167 (couche tampon) et Ge-Se-Te168 (couche de cœur).....	72

Figure C. 6. Puissance de chauffe appliquée et vitesse d'évaporation du germanium pour les dépôts des couches Ge-Se-Te167 (couche tampon) et Ge-Se-Te168 (couche de cœur).....	72
Figure C. 7. Principe de la photolithographie.....	74
Figure C. 8. Photographie d'un dispositif d'enduction centrifuge.....	75
Figure C. 9. Photographie du masque utilisé pour la réalisation des guides d'onde RIB droits. On y distingue plusieurs séries de guides, chaque série étant constituée de 17 guides de largeurs allant de 4 à 40 μm	76
Figure C. 10. Schéma d'une source d'ion de type Kaufman(Hummel and Guenther, 1995).	77
Figure C. 11. Image d'un dispositif Dektak 150 et principe de fonctionnement d'un profilomètre à contact.....	79
Figure C. 12. Profil obtenu en profilométrie après avoir retiré localement la couche par grattage. La différence de hauteur permet de mesurer l'épaisseur de la couche déposée sur la lame de microscope témoin.....	80
Figure C. 13. Spectre EDX enregistré pour la couche tampon Ge-Se-Te 167.....	81
Figure C. 14. Spectre EDX enregistré pour la couche de cœur Ge-Se-Te 168.....	81
Figure C. 15. Spectres de transmission de la couche tampon GeSeTe 167 (à gauche) et de la couche de cœur GeSeTe 168 (à droite). La zone de transmission est celle utilisé pour déterminer l'indice de réfraction par la méthode de Swanepoel.....	82
Figure C. 16. Droite obtenue pour $I/2$ en fonction de n/λ	84
Figure C. 17. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les couches Ge-Se-Te 167 et 168 : les points correspondent aux valeurs de l'indice déduites de l'analyse de Swanepoel et les traits continus correspondent à la simulation par la L.....	85
Figure C. 18. Tracé de la droite $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ issue de la courbe de transmission de la couche Ge-Se-Te 167, dans le domaine $1\text{ cm}^{-1} < \alpha < 104\text{ cm}^{-1}$. Le gap optique calculé est $E_g = 1,8\text{ eV}$	86
Figure C. 19. Photographie MEB d'un guide d'onde RIB du composant Ge-Se-Te 161-162, vu de profil. Il est à noter qu'avant son observation, le composant a été clivé tel que décrit dans le paragraphe III.3.1 de ce chapitre.....	88
Figure C. 20. Illustration de la méthode de clivage des composants ; le tracé de clive se fait sur la face arrière de l'échantillon	89
Figure C. 21. Photographie MEB du composant Ge-Se-Te 161-162 vu du dessus, et observé après l'étape de clivage.....	89
Figure C. 22. En haut : schéma du banc optique opérant à $1,55\text{ }\mu\text{m}$ et en bas : photographie du banc, ici utilisé pour caractériser les guides d'onde RIB du composant Ge-Se-Te 167-168.....	90
Figure C. 23. Image en sortie d'un guide de $15\text{ }\mu\text{m}$ de large du composant Ge-Se-Te 167-168. Cette image est caractéristique d'un guidage monomode.....	91
Figure C. 24. Image en sortie d'un guide de $20\mu\text{m}$ de large du composant Ge-Se-Te 167-168. Cette image est caractéristique d'un guidage multimode.	91
Figure D. 1. Intensité lumineuse en sortie d'un guide droit monomode du composant Ge-Se-Te 167- 168 en fonction du temps. Chaque diminution du signal correspond à l'instant où une goutte est déposée à la surface du guide, et chaque ré-	

augmentation de l'intensité coïncide avec le séchage de la goutte. L'opération « dépôt puis séchage d'une goutte » a été répété 10 fois.....	98
Figure D. 2. Evolution de l'intensité relative en sortie de guide en fonction du volume de la goutte déposée. Les ronds bleus correspondent aux valeurs expérimentales. Les carrés orange correspondent aux valeurs simulées (x25), telles que décrites dans le chapitre B, paragraphe III. 99	
Figure D. 3.a) Images d'une goutte de 6 µl déposée à la surface du guide (vue du dessus et vue de profil) dans la direction des guides et dans la direction perpendiculaire aux guides. b) Comparaison géométrique entre une demi-sphère et une demi-ellipsoïde de même volume. Pour un volume de 6 µl, $r = 1,42$ mm et $r' = 1,86$ mm.....	100
Figure D. 4. Illustration des trois positions de dépôt de la goutte d'eau à Z1, Z2 et Z3.....	101
Figure D. 5. Intensité relative en sortie de guide pour trois volumes de goutte différents (2,5 ; 5 et 10 µl), et selon la position de la goutte déposée: proche de l'entrée du guide (points à gauche pour chaque volume), au centre du guide (points au centre pour chaque volume) et proche de la sortie du guide (points à droite pour chaque volume). Ronds bleus : valeurs expérimentales. Carrés orange : valeurs simulées x25 (voir paragraphe II.3).....	102
Figure D. 6. Intensité relative en sortie de guide en fonction du nombre de gouttes de 2,5 µl déposées. Cercles bleus : points expérimentaux. Carrés orange : valeurs simulées (voir paragraphe II.3).....	103
Figure D. 7. Banc spectrophotométrique utilisé pour caractériser les dépôts de gouttelettes sur la surface des guides d'onde du composant Ge-Se-Te 167-168.....	104
Figure D. 8. Transmittances issues des 3 séries de mesures sur 25 volumes différents, dans la gamme allant de 0,1 à 2,5 µl. Les quatre spectres en pointillés (aberrants) seront écartés lors de l'analyse multivariée. En insert : valeurs de la transmittance à 1,45 µm, en fonction du volume des gouttes.....	106
Figure D. 9. Ecriture matricielle des données initiales selon le modèle d'analyse en composantes principales (ACP).....	108
Figure D. 10. Représentation des scores (a) et des loadings (b) relatifs à la CP1. Il faut noter que les échantillons 1 à 75 sont classés par volume croissant, indépendamment de la série de mesures (S1, S2 ou S3).....	110
Figure D. 11. Représentation des scores (a) et des loadings (b) relatifs à PC2. Les échantillons sont classés par volume croissant, indépendamment de la série de mesures (S1, S2 ou S3).....	111
Figure D. 12. Graphique des scores CP1 et CP2 du jeu de données.....	112
Figure D. 13. Récapitulatif des étapes suivies pour construire le modèle prédictif.....	114
Figure D. 14. Performance du modèle de calibration établi à partir du modèle issu des séries S1 et S2 et testé sur ces mêmes séries de mesures : tracé des volumes prédits en fonction des volumes réels.....	115
Figure D. 15. Performance du modèle de calibration établi à partir des données issues des séries S1 et S2 et testé sur ces mêmes séries de mesures : tracé des volumes prédits en fonction des volumes réels.....	116

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

De nos jours les questions environnementales sont au cœur des problématiques auxquelles les efforts tant politiques que scientifiques tentent d'apporter des solutions opérationnelles dans les plus brefs délais. Parmi ces questions, on trouve celle de l'usage des pesticides, qui constitue l'un des principaux éléments perturbant l'équilibre environnemental de notre planète. L'usage des pesticides, qui a pris son essor en 1930 par suite de la première guerre mondiale où la chimie s'est fortement développée, visait avant tout à protéger les cultures et à assurer une production agricole pouvant sustenter la majorité. Mais en 1970, le premier intrant phytosanitaire chimique, le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), s'est révélé avoir des effets cancérigènes et reprotoxiques, entraînant l'interdiction de son usage en agriculture.

Malgré les efforts mis en œuvre ensuite pour réduire l'usage de tous les pesticides en agriculture, leur utilisation s'est encore accrue ces dernières années. Or lorsque ces intrants sont pulvérisés sur les cultures, un volume considérable se volatilise dans l'air voire migre dans les sols, dû au fait que certaines gouttelettes éjectées par les buses de pulvérisation peinent à atteindre leur cible. Si la technique de pulvérisation était mieux adaptée à l'architecture du couvert végétal traité et aux conditions météorologiques lors du traitement, les pertes de produits pulvérisés devraient être minimisées. L'amélioration de la qualité de la pulvérisation constitue donc un levier pour réduire la quantité de produits pulvérisés, tout en continuant à protéger les cultures. Or l'amélioration de la qualité de la pulvérisation requiert des outils pour être en mesure de la caractériser. Une des voies exploitables pour caractériser la qualité de la pulvérisation est la caractérisation des dépôts de pulvérisation. En effet celle-ci consiste à mesurer la taille, le nombre et la distribution des gouttes déposées. Elle permet donc de fournir une estimation de la dose reçue par les différentes zones traitées, dose qui, comparée à la dose émise, permet de remonter à l'efficacité de la pulvérisation.

Il existe différentes méthodes pour mesurer les dépôts de pulvérisation. Pour la plupart, elles impliquent l'usage de cartes hydro-sensibles appelées Water Sensitive Paper (WSP) ; ces méthodes sont coûteuses en temps et ont une précision limitée. D'autres dispositifs plus récents opèrent grâce à un système de détection électronique ; ils n'ont cependant pas une résolution suffisamment élevée pour la détection des gouttelettes les plus fines. Il n'existe donc pas à ce jour d'outils qui répondent à tous les impératifs. C'est dans ce contexte de recherche d'outils de mesure de la pulvérisation qui soient peu coûteux, rapides et précis que s'inscrit le travail de cette thèse.

Parmi les technologies de détection, les micro-capteurs optiques à guides d'onde ont retenu notre attention. Ils se sont fortement développés dans divers domaines tels que le biomédical, le pharmaceutique ou la métrologie de l'environnement. Jugeant



qu'ils peuvent remplir bon nombre des critères requis, nous avons décidé de tester leur potentiel pour mesurer les dépôts de pulvérisation en agriculture. Nous avons alors orienté notre travail vers la réalisation de sondes de liquides à base de guides d'onde. Pour ces guides d'onde, nous avons choisi de travailler avec les verres chalcogénures du système ternaire Ge-Se-Te. Le choix de ces matériaux se trouve justifié : (i) par leur large domaine de transparence allant de 1 à 16 μm incluant les longueurs d'onde des télécommunications pour lequel sources, détecteurs, fibres et matériels de mesure sont performants et peu onéreux ainsi que le moyen infrarouge où se situent les bandes d'absorption de nombreuses molécules et (ii) par l'expertise acquise quant à la fabrication de structures guidantes à base de couches minces de ces matériaux.

Le principe de détection de nos sondes se basera sur l'interaction entre le liquide déposé (en l'occurrence l'eau, principal constituant des pesticides) sur la surface du guide d'onde et l'onde évanescente qui voyage en surface du guide. En travaillant à une longueur d'onde où le liquide absorbe, l'interaction induira une modification du signal lumineux, qui dépendra du volume et du nombre des gouttes déposées.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres.

Le chapitre A rappelle le contexte dans lequel s'inscrit cette thèse. Il fait état des problématiques existantes liées à la pulvérisation des produits phytosanitaires en agriculture et énonce les efforts mis en œuvre pour règlementer leur usage. Il présente ensuite les différentes méthodes existantes pour caractériser la pulvérisation des produits phytosanitaires. Ces méthodes se divisent en deux grandes catégories, selon qu'on étudie le flux de gouttelettes directement en sortie de buse ou bien les dépôts de pulvérisation. Afin de justifier notre choix de micro-capteurs optiques, le chapitre A présente ensuite le principe de fonctionnement général des capteurs, avant de décrire celui des capteurs à champ évanescent. Etant donné que nos guides d'onde exploiteront les propriétés d'absorption des liquides, le chapitre A présente également quelques notions de base de la spectroscopie en proche infrarouge. Il s'en suit une introduction aux outils d'analyse multivariée en spectroscopie, auxquels nous avons eu recours pour extraire des informations fines à partir des réponses brutes issues de nos sondes. Le chapitre A se conclut par le positionnement de ce travail de thèse et la précision de ses objectifs.

Le chapitre B explique le principe de base des guides d'ondes, selon les différentes approches d'optique géométrique, ondulatoire puis électromagnétique. Il énonce ensuite les phénomènes de pertes en optique guidée et le principe de champ évanescent.

Les structures guidantes retenues pour nos sondes, à savoir les guides d'onde de type RIB, sont alors présentées. Grâce à une analyse modale, leurs paramètres opto-géométriques sont optimisés, menant à un choix de design qui est détaillé dans ce



chapitre. La réponse du guide optimisé vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau à sa surface est enfin étudiée par simulation.

Le chapitre C décrit les étapes de fabrication des guides d'onde RIB dont le design a été optimisé dans le chapitre précédent : dépôt des couches par co-évaporation thermique, photolithographie et gravure par usinage ionique. Il présente également les résultats des caractérisations effectuées sur les couches (mesure de l'épaisseur, de la composition, de l'indice de réfraction) et sur les guides après fabrication (profil et guidage).

Le chapitre D présente enfin les résultats expérimentaux obtenus vis-à-vis de la réponse des guides d'onde après dépôt de gouttelettes d'eau à leur surface. Deux types d'expérimentations ont été menées : les premières ont été réalisées à une longueur d'onde fixe de $1,55 \mu\text{m}$, longueur d'onde où le coefficient d'absorption de l'eau est de 50 cm^{-1} . Les résultats obtenus ont été comparés aux résultats des simulations présentés dans le Chapitre B. La deuxième série d'expériences a requis le montage d'un banc optique fonctionnant entre 1 et $2 \mu\text{m}$ environ. L'analyse des réponses spectrophotométriques obtenues après dépôt de gouttelettes sur les guides d'onde a nécessité le recours à une technique de chimiométrie : l'analyse en composantes principales (ACP). La méthode appliquée ainsi que les résultats obtenus grâce à l'ACP sont détaillés dans ce chapitre D. Celui-ci se termine enfin sur l'établissement d'un modèle prédictif du volume des gouttelettes déposées sur les guides d'onde, grâce à une régression des moindres carrés partiels (modèle PLS).

Le manuscrit se conclut par une synthèse générale, résumant les principaux résultats obtenus et donnant quelques pistes pour aller plus loin dans la réalisation de micro-capteurs optiques transférables dans les champs.



CHAPITRE A

Contexte, état de l'art et positionnement du projet



CHAPITRE A	7
I. Contexte général concernant l'usage des pesticides	9
II. Les pesticides en agriculture : nature, impact et réglementation	10
II.1. Les pesticides (ou produits phytosanitaires)	10
II.2. Impact des produits phytosanitaires et efforts mis en œuvre pour réglementer leur usage	11
III. Méthodes de caractérisation de la pulvérisation des produits phytosanitaires en agriculture	13
III.1. Métrologie des gouttelettes pulvérisées.....	14
III.2. Métrologie des dépôts de pulvérisation	15
IV. Vers des capteurs optiques pour la mesure surfacique des dépôts de pulvérisation	18
IV.1. Généralités sur les capteurs	18
IV.1.1. Définition d'un capteur et principe de fonctionnement.....	18
IV.1.2. Quelques exemples de capteurs.....	19
IV.2. Les capteurs à champ évanescent.....	22
IV.3. La spectroscopie proche infrarouge	25
IV.4. L'analyse multivariée en spectroscopie.....	26
IV.5. Positionnement du projet et objectifs de la thèse.....	28
Références	32

I. Contexte général concernant l'usage des pesticides

Suite à l'augmentation du pouvoir d'achat des consommateurs durant la période des trente glorieuses, entre 1946 et 1975, l'agriculture a connu des transformations considérables. En effet, elle a dû s'adapter à une forte augmentation de la demande. L'agriculture traditionnelle jusqu'alors pratiquée (mise en jachère, etc) a laissé place à un nouveau mode d'exploitation intensive des terres et du bétail, s'inscrivant dans une logique purement productiviste. L'usage des pesticides a explosé, et cela n'a pas été sans conséquences : pollution des nappes phréatiques, diminution de la fréquentation de la faune et de la flore lors de la pollinisation aux abords des exploitations (Tasei, 1995), etc. Mais parallèlement à l'intensification de l'agriculture, s'est développée dans les sociétés contemporaines, et en France en particulier, une conscience écologique de plus en plus forte, qui a entraîné une politisation de la question environnementale (la PAC du rapport de LA COMMISSION DES AFFAIRES EUROPÉENNES). De nombreux groupes politiques, associatifs ou de consommateurs, alertent depuis des décennies sur les enjeux de l'usage des pesticides sur l'environnement mais également sur les consommateurs (Briand, 2006; 2011).

Les différents partis politiques écologistes font par ailleurs une percée considérable depuis 2019. Les agriculteurs font quant à eux face à un dilemme, à savoir continuer



à utiliser des pesticides tout en sachant qu'ils ont des conséquences néfastes ou s'orienter vers une agriculture plus biologique en prenant le risque de se retrouver dans une fragilité financière encore plus forte.

C'est dans ce contexte politico-économique complexe que se joue l'avenir des pesticides en France.

Dans les paragraphes suivants, nous allons donner quelques généralités sur les pesticides utilisés en agriculture et nous discuterons des efforts mis en œuvre pour essayer de réduire leur utilisation. Dans ce contexte, nous présenterons les différents outils utilisés actuellement pour aider dans la gestion de l'usage des pesticides. Cela nous permettra de mettre en avant le fait qu'il y a un réel besoin d'outils de caractérisation des dépôts de pesticides, qui pourront permettre de pulvériser mieux. Nous présenterons alors l'objectif de la thèse, à savoir la réalisation de micro-capteurs pour la caractérisation des dépôts de pulvérisation.

II. Les pesticides en agriculture : nature, impact et réglementation

II.1. Les pesticides (ou produits phytosanitaires)

Les pesticides sont par définition des substances chimiques auxquelles on fait appel pour lutter contre les organismes considérés comme nuisibles aux végétaux. Ces derniers sont appelés ainsi pour leur action biocide lorsque la culture est exposée à des corps externes tels que les insectes, les champignons, les mauvaises herbes ainsi que les vers parasites. Selon (Munie et al., 1989) le couple composé d'une substance active et d'une substance d'appoint constitue la formulation du pesticide. Mais la définition la plus commune est celle énoncée par l'organisation mondiale de la santé qui définit les pesticides comme « toute substance ou association de substances qui est destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales et les espèces indésirables de plantes et d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles » (FAO, 1990; OMS, 1994). On retrouve aussi les pesticides dans le contrôle de la croissance des plantes ou encore comme défoliants ou agents d'éclaircissage des fruits. On les utilise même pour empêcher les fruits de chuter de l'arbre prématurément. Ces intrants entrent en jeu sur les cultures soit avant, soit après la récolte dans le but de prévenir la détérioration des récoltes durant l'entreposage et le transport (FAO, 1990).

Il est à noter que ces intrants ne datent pas d'hier : en effet, déjà dans la Grèce antique le soufre était utilisé pour ses vertus fongicides. Au 19^{ème} siècle, la lutte contre les



fongicides faisait appel à la fameuse bouillie bordelaise, à base de minéraux et de sels de cuivre.

C'est dans les années 1930 que l'on a ensuite vu naître les pesticides de synthèse, et ce après avoir découvert les propriétés insecticides du DDT (dichloro-diphényltrichloroéthane). Le DDT est un produit chimique organochloré qui, à partir de la Seconde Guerre mondiale, a rapidement été l'insecticide le plus répandu, aussi bien chez les militaires que chez les civils. A cette époque, il était difficile d'envisager une agriculture sans pesticides, mais quelques 20 ans plus tard, des plaintes ont été recensées à l'égard de ces intrants. En effet, l'ouvrage de Rachel Carson (Carson, 2002), précurseur dans la contribution des mouvements écologistes, fit état de l'impact négatif que pouvaient avoir les pesticides sur l'environnement et plus particulièrement sur les oiseaux. Grâce à cet ouvrage, l'usage du DDT a été interdit aux Etats Unis en 1972. Mais l'usage des intrants phytosanitaires fait toujours partie du paysage agricole, en France en particulier. Selon le rapport de l'UIPP (Union des Industries et des Protections des Plantes), environ 75000 tonnes d'intrants phytosanitaires sont consommées par an : 65000 tonnes en agriculture et 10000 tonnes pour les espaces verts. Cette consommation positionne la France à la troisième place mondiale des pays les plus consommateurs, après les Etats-Unis et le Japon, et à la première place à l'échelle européenne.

Depuis le début des années 1990, le niveau de production des intrants phytosanitaires reste à peu près le même, bien qu'ils soient de plus en plus puissants et ne nécessitent donc qu'une faible dose pour agir efficacement.

Il est à noter que l'on classifie les pesticides selon leur toxicité (aiguë, subaiguë ou chronique), mais aussi selon le type de cible que l'on cherche à traiter (insecticide, herbicide, fongicide, etc.). On peut également les différencier selon leur mode d'action (par contact, par inhalation ou par ingestion), leur provenance (naturelle ou synthétique) ou encore selon la nature chimique (organique ou inorganique) de l'intrant, qui détermine la formulation de ce dernier (solide, liquide ou gazeuse).

II.2. Impact des produits phytosanitaires et efforts mis en œuvre pour réglementer leur usage

Avec pour objectif d'augmenter les rendements de production, l'usage des intrants, facilité par leur faible coût, s'est largement répandu. Mais la surutilisation des intrants phytosanitaires n'est pas sans répercussion.

En effet, du fait des méthodes de pulvérisation utilisées, une proportion non négligeable des produits se disperse dans l'atmosphère sous forme de gouttelettes, contamine les sols et se répand dans les eaux de surface. Ceci survient durant les traitements, mais se poursuit également après. On parle d'un phénomène « de dérive ».



Hormis le fait que cette quantité de pesticides perdue représente une perte économique considérable, elle constitue une véritable catastrophe écologique. Il est donc primordial de réduire la quantité de pesticides utilisée.

Même si à l'heure actuelle, il semble difficile d'imaginer une agriculture sans pesticides, plusieurs articles s'accordent à dire qu'il est tout à fait possible de réduire considérablement l'usage des intrants sans impacter le rendement de la production agricole (Cooke et al., 1982 ; Lechenet et al., 2017).

Ces dernières années, les actions politiques se sont multipliées pour arriver à cet objectif de réduction de l'usage des intrants phytosanitaires. En France, la loi Labbé du 1^{er} janvier 2017 a par exemple interdit l'utilisation des pesticides pour l'entretien des espaces verts publics. L'interdiction a ensuite été étendue aux jardins privés. Depuis le 1^{er} janvier 2019, seuls les pesticides de biocontrôle à faible risque ou adaptés à l'agriculture biologique restent autorisés. Les 30 produits jugés les plus toxiques sont en effet interdits, et le ministère de l'agriculture a instauré une taxe sur les produits phytosanitaires. Cette taxe est proportionnelle à leur niveau de toxicité, et se voit augmenter chaque année.

Par ailleurs, sur les deux années 2018 et 2019, l'état a mobilisé 15 millions d'euros pour le financement de projets de recherche ayant pour but de réduire l'usage des pesticides. 3000 fermes pilotes DEPHY ont notamment vu le jour, avec pour but de développer de nouvelles méthodes agricoles plus respectueuses de l'environnement.

Des plans colossaux ont également été entrepris, le plus important étant le plan ECHOPHYTO 2018 : il vise à réduire de moitié l'usage des pesticides à l'échéance de 10 ans. Un indicateur, appelé NODU, a été développé afin d'assurer le suivi de la consommation de pesticides et ainsi s'assurer que la réduction de l'usage des intrants est bien effective.

En parallèle de ces différentes actions à grande échelle, des actions visant à informer et à mieux former les agriculteurs ont également été entreprises. Un réseau d'épidémiologie-surveillance ainsi que des réseaux de fermes de référence pour encourager les bonnes pratiques de culture ont par exemple été créés. L'état a aussi assoupli l'octroi de crédits en faveur de l'agriculture biologique.

Naturellement, les efforts ne se limitent pas aux actions politiques, cela s'étend jusqu'au développement de nouveaux processus de réduction des pesticides décrits dans (Marican and Durán-Lara, 2018). On peut citer par exemple le développement de la polyculture, dans laquelle plusieurs espèces de plantes sont cultivées au sein d'une même exploitation agricole.



Cette approche s'associe souvent à de l'élevage où les déchets des animaux servent d'engrais aux plantes et où ces dernières peuvent servir d'aliments pour les animaux.

Enfin, ces dernières années ont vu le nombre d'articles scientifiques augmenter considérablement, prouvant que la recherche en termes de méthodes et d'outils pour réduire l'usage des pesticides en agriculture est active. Une des voies explorées est l'amélioration du rendement de pulvérisation. Celle-ci peut tout d'abord être obtenue en minimisant la dérive de pulvérisation : pour ce faire, il faut être en mesure de caractériser les gouttelettes en sortie de pulvérisateur. L'amélioration du rendement de pulvérisation peut aussi être obtenue en optimisant la quantité surfacique de produit effectivement reçue par les plantes. Dans ce cas, il est indispensable d'être en mesure de caractériser les dépôts de pulvérisation.

Dans le paragraphe suivant sont répertoriées les différentes méthodes, qui existent ou qui sont à l'étude, pour caractériser la pulvérisation des intrants phytosanitaires.

III. Méthodes de caractérisation de la pulvérisation des produits phytosanitaires en agriculture

Dans le monde agricole, l'efficacité de la pulvérisation est mise à l'épreuve selon le respect des six facteurs décrits dans (Deveau, 2009) et illustrés sur la Figure A.1.

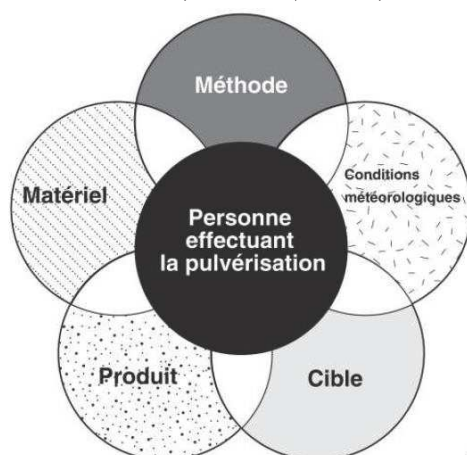


Figure A. 1. Les 6 clés de l'efficacité de pulvérisation(Deveau, 2009)

Pour être en mesure d'évaluer l'efficacité de pulvérisation, il faut dans un premier temps être en mesure de la caractériser. Dans les paragraphes suivants, nous allons nous intéresser aux différentes méthodes qui le permettent. Nous focaliserons tout d'abord sur les techniques qui permettent de caractériser les gouttelettes pulvérisées. Ensuite, nous nous intéresserons aux méthodes de caractérisation des dépôts de pulvérisation.



III.1. Métrologie des gouttelettes pulvérisées

Pour obtenir une pulvérisation efficace, il faut optimiser le flux de gouttelettes en sortie des buses des pulvérisateurs. La direction que vont prendre les gouttelettes, la vitesse avec laquelle elles vont être pulvérisées, la distance que les gouttelettes auront à parcourir avant d'atteindre leur cible ainsi que la taille des gouttelettes sont autant de paramètres importants. Les jets de pulvérisation ont généralement une vitesse initiale de près de 20 m.s^{-1} et les gouttelettes décélèrent plus ou moins vite dans l'air selon leur diamètre d'émission. Les gouttes les plus fines atteignent leur vitesse terminale en une fraction de seconde tandis que les gouttelettes les plus grosses s'écrasent sur le sol avant d'avoir atteint leur vitesse terminale (Massinon et al., 2017). Par contre, les gouttelettes les plus fines, qui sont essentielles pour couvrir le feuillage de façon optimale, sont celles qui ont une dérive la plus importante (Hilz and Vermeer, 2013).

Différents auteurs se sont penchés sur la question de la dérive de pulvérisation. On peut citer par exemple les travaux de (Grella et al., 2019). Les auteurs ont mis en place un dispositif de 20 m de long, avec des boîtes de Pétri espacées tous les 0,5 m (Figure A.2). Ils ont ensuite pulvérisé de l'eau à laquelle ils ont ajouté un marqueur jaune, le E-302 (Tartrazine jaune). L'analyse des boîtes de Pétri après pulvérisation leur a permis de comparer plusieurs dispositifs de pulvérisation et de mettre en évidence ceux qui génèrent la dérive la moins importante.

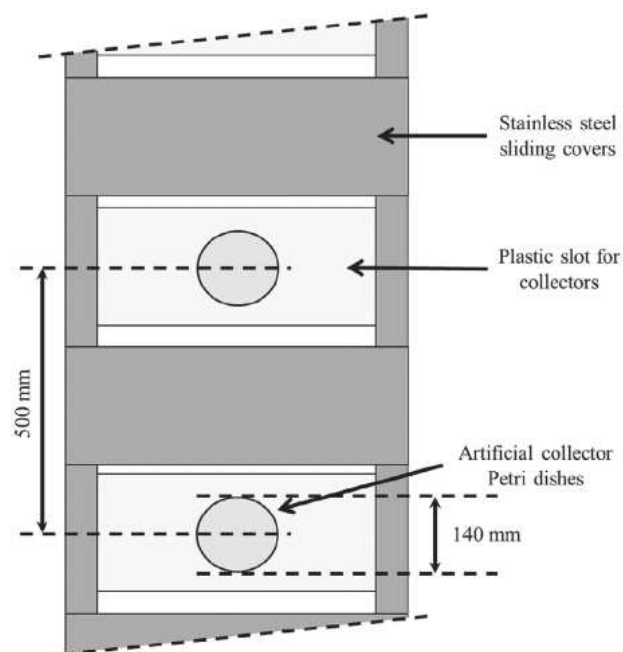


Figure A. 2. Banc d'essai pour évaluer la dérive potentielle d'un pulvérisateur à air (Grella et al., 2019).



Comme il l'a été écrit plus haut, la taille des gouttelettes pulvérisées est importante pour limiter le phénomène de dérive. Différentes méthodes existent pour la mesurer. (Balsari et al. 2019) utilisent, par exemple, un système de diffraction laser qui leur permet, après traitement grâce à un logiciel dédié, d'obtenir des données sur la taille des gouttelettes issues des pulvérisateurs. Ils peuvent ainsi comparer les tailles des gouttelettes en sortie de différents appareils. On peut également citer la méthode PDPA (Phase Doppler Particle Analyze). Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un réseau de franges optiques, réseau créé par le croisement de deux faisceaux lasers de même longueur d'onde. Les gouttes qui traversent le réseau de franges émettent alors un signal Doppler. En mesurant le signal produit avec deux détecteurs séparés spatialement, on obtient un déphasage entre les signaux détectés par chaque détecteur, déphasage qui dépend entre autres de la vitesse de la goutte et de son diamètre (Nuyttens et al., 2007). D'autres méthodes consistent également à utiliser un capteur optique sans contact pour détecter et mesurer les gouttelettes en vol (Tröndle et al., 2010) ou exploitent des techniques interférométriques (Bilsky et al., 2011).

Certaines approches d'imagerie, d'abord utilisées pour des applications autres que l'agriculture (Brady et al., 2009) permettent enfin de caractériser les flux de gouttelettes. L'usage de caméras à imagerie rapide permet de faire un suivi des trajectoires et des vitesses des gouttelettes ainsi que de mesurer l'impact de ces dernières sur la cible visée (Massinon and Lebeau, 2012)

Il existe donc plusieurs techniques pour mesurer la taille des gouttelettes et pour estimer la dérive de pulvérisation, et donc pour comparer les flux de gouttelettes issues de différents pulvérisateurs. Nous allons maintenant nous intéresser à la caractérisation des dépôts de pulvérisation. Il est en effet primordial d'être en mesure de vérifier que la quantité de produit reçue par la plante est la plus importante possible.

III.2. Métrologie des dépôts de pulvérisation

La caractérisation de la surface de couverture des feuilles par les intrants phytosanitaires après pulvérisation a également intéressé les chercheurs. Les techniques utilisées sont principalement basées sur l'utilisation de papiers sensibles à l'eau (WSP : Water Sensitive Paper). Lors des phases de traitement par les produits phytosanitaires, ces papiers aident à évaluer et estimer la couverture superficielle (Cunha et al., 2012; D et al., 2007; D. Fox et al., 2003; Giles and Downey, 2003; Khot et al., 2012; Pergher and Petris, 2008; Pezzi and Rondelli, 2000; Turner and Huntington, 1970). Ces papiers sensibles à l'eau contiennent des marqueurs, et changent de couleur lorsqu'une goutte d'eau est en contact avec ces derniers (Salyani et al., 2013).



Ils peuvent être placés au niveau des plantes dans la zone cible avant pulvérisation et recueillent ainsi les produits de pulvérisation. Ils sont alors tachetés (Figure A.3). Une fois ces papiers secs, ils sont récupérés puis analysés à l'aide d'une technique d'imagerie en termes de taille, forme et nombre.

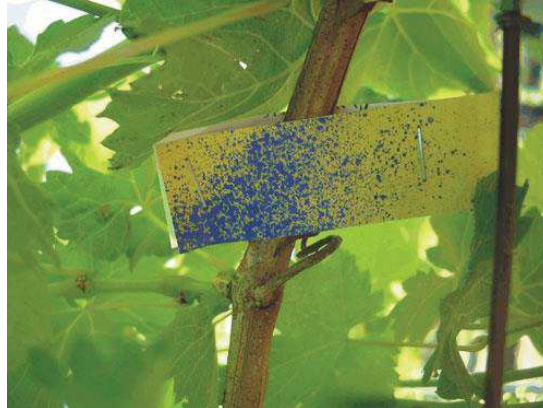


Figure A. 3. Papier sensible à l'eau placé sur un cep de vigne, observé après pulvérisation.

Il est à noter que dans la référence (D. Fox et al., 2003), les auteurs proposent une étude comparative de trois méthodes d'utilisation des données collectées sur papier sensible : évaluation visuelle du taux de couverture, comptage visuel des gouttelettes et mesure par un système d'imagerie. La corrélation obtenue n'est très bonne que pour les taux de couverture inférieurs à 20 %.

Outre les techniques utilisant des papiers sensibles à l'eau, d'autres méthodes impliquent l'utilisation de traceurs fluorescents. On peut citer les travaux de (Llop et al., 2016) dans lesquels l'utilisation d'un traceur fluorescent (Helios SC 500 ; 0,1% v/v) a permis de suivre le dépôt sur les feuilles des plantes (en ng par cm²) ainsi que le taux de couverture des feuilles par le produit pulvérisé.

Dans la référence (Cerruto et al., 2019), les auteurs ont essayé de corréliser le taux de couverture de la surface et la distribution de la taille des gouttelettes. Pour ce faire, ils ont pulvérisé simultanément des papiers sensibles et des boîtes de Pétri contenant de l'huile de silicone (positionnés tel que décrit sur la Figure A.4) avec de l'eau à laquelle un marqueur de Ponceau rouge (avec une concentration de 2%) avait été ajouté.

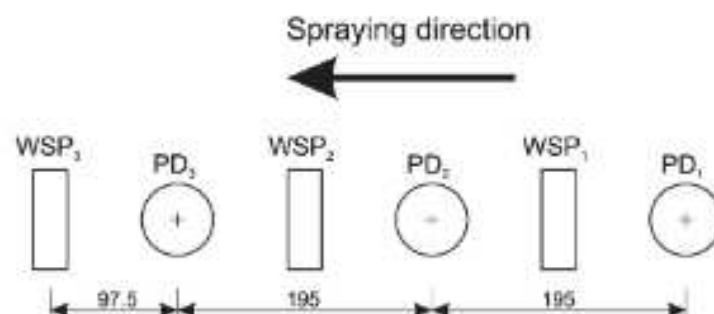


Figure A. 4. Schéma de positionnement des boîtes de Pétri (PD) et des papiers sensibles à l'eau (WSP) sur la table du banc d'essai (dimensions en mm)(Cerruto et al., 2019)



Comme les méthodes d'analyses qualitatives existantes adoptant l'utilisation de papiers sensibles ou de traceurs fluorescents ne sont généralement pas assez "intelligentes" pour permettre une collecte rapide en un seul clic et s'adapter automatiquement à l'environnement (par exemple, si l'éclairage change), les chercheurs ont récemment proposé un nœud intelligent basé sur un capteur de vision pour collecter automatiquement les images de dépôt de gouttelettes (Wang et al., 2019). D'autres auteurs ont envisagé l'utilisation d'un capteur commercial de l'humidité des feuilles pour surveiller la pulvérisation et ont comparé les résultats obtenus avec la technique WSP (Foqué et al., 2018). Le résultat obtenu exprimait une forte corrélation entre la surface couverte par pulvérisation et le signal en sortie du capteur. Néanmoins, il n'était pas possible d'estimer directement la couverture de pulvérisation par le capteur lui-même ; celle-ci était estimée grâce à l'analyse des papiers hydro-sensibles.

Même s'il existe différentes méthodes de caractérisation des dépôts de pulvérisation, la recherche d'une méthode sensible, rapide et peu coûteuse reste d'actualité.

L'objectif final du travail dans lequel s'inscrit cette thèse est ainsi de concevoir des micro-capteurs qui à terme pourront être utilisés directement sur le terrain pour mesurer rapidement la surface de couverture des feuilles. La mesure de la surface de couverture sera une mesure indirecte, puisque nous avons l'intention de déterminer la surface couverte par une mesure du volume des gouttelettes déposées sur le capteur. Il est à noter que ce type de mesure de couverture surfacique via la mesure des volumes de gouttes déposées a déjà fait l'objet d'études : certains auteurs ont en effet proposé un système de détection électronique basé sur des mesures de résistance capable de détecter des gouttes allant de 5 à 10 μl (Figure A.5), afin d'estimer le volume des gouttelettes déposées mais ces dispositifs peinent à atteindre la finesse de détection espérée qui se trouve en dessous du microlitre (Giles and Crowe, 2007; Kesterson et al., 2015).

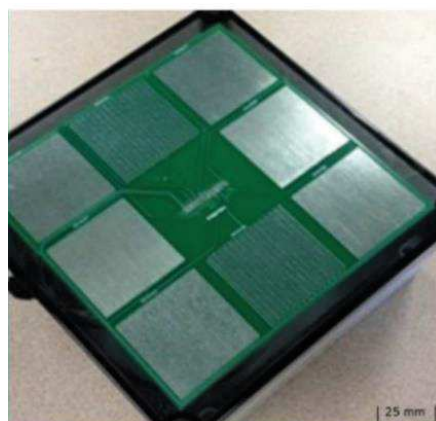


Figure A. 5. Photographie du réseau de capteurs résistifs utilisés pour caractériser les dépôts de pulvérisation(Kesterson et al., 2015).



IV. Vers des capteurs optiques pour la mesure surfacique des dépôts de pulvérisation

L'objectif final du travail dans lequel s'inscrit cette thèse est de réaliser des capteurs optiques qui permettront la caractérisation des dépôts de pulvérisation. Ces capteurs auront pour briques de base des guides d'onde RIB, et s'appuieront sur les réponses optique ou spectroscopique de ces guides d'onde vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau (principal constituant des pesticides) sur leur surface. Ces capteurs (ou sondes) exploiteront le fait que l'eau est susceptible d'absorber une partie de l'onde guidée, via l'existence de ce que l'on appelle le champ évanescent.

Dans le paragraphe IV.1 sont donnés quelques généralités sur les capteurs et des exemples de capteurs. Le paragraphe IV.2 donne un éclairage sur les notions de capteurs à champ évanescent, et le paragraphe IV.3 sur la spectroscopie proche infrarouge. Le paragraphe IV.4 introduit la notion d'analyse multivariée et le paragraphe IV.5 conclut le chapitre A en essayant de positionner ce travail de thèse et en fixant ses objectifs.

IV.1. Généralités sur les capteurs

IV.1.1. Définition d'un capteur et principe de fonctionnement

Un capteur est un système chargé de détecter une grandeur physico-chimique, appelée mesurande, qui n'est pas accessible directement, et de la transformer en une grandeur exploitable (Figure A.6). Cette grandeur exploitable constitue le signal de sortie du capteur.

Un capteur est généralement composé de trois éléments : un corps d'épreuve, un élément de transduction et un module électrique (Figure A.6). Le corps d'épreuve est un élément (chimique ou physique) qui interagit avec la grandeur à mesurer de manière sélective, en induisant la modification d'une de ses propriétés physico-chimiques. Cela peut être la masse, la densité de charges ou l'indice de réfraction par exemple. L'élément de transduction a pour rôle de traduire les modifications du corps d'épreuve en une grandeur quantitative qui va constituer le signal de sortie. Enfin, le module électrique est constitué de l'alimentation électrique du capteur mais également d'un amplificateur de signal, et d'éléments permettant le filtrage, la correction et le traitement du signal.

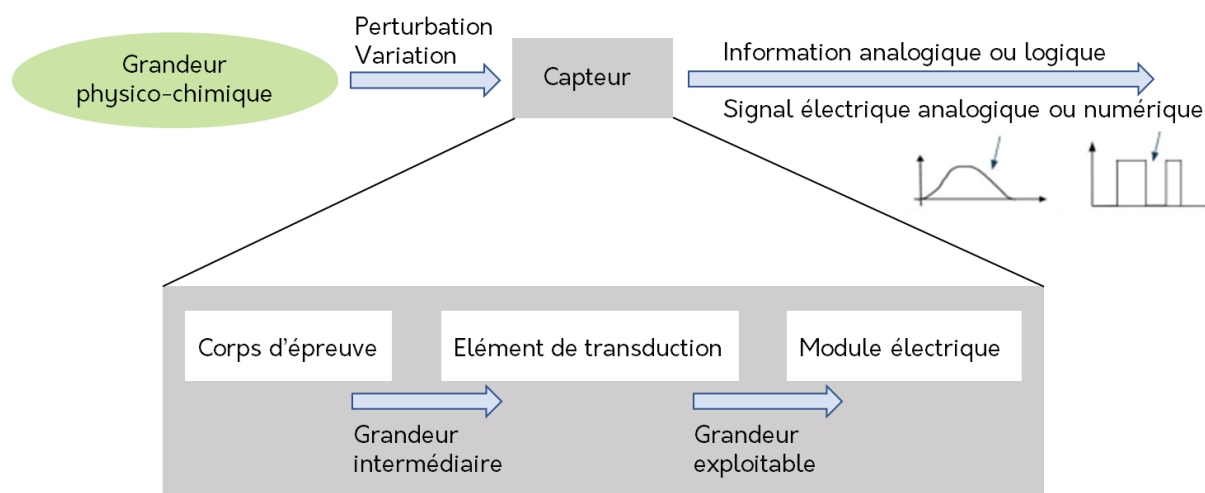


Figure A. 6. Principe de fonctionnement d'un capteur.

Les principales caractéristiques d'un capteur sont : l'étendue de sa mesure, c'est-à-dire la différence entre les plus petits et les plus grands signaux que le capteur peut détecter ; sa sensibilité, qui correspond à la plus petite variation de la grandeur physique que le capteur est capable de détecter ; et sa précision, qui évalue la capacité du capteur à répéter une mesure donnée dans des conditions données. D'autres caractéristiques sont également à prendre en compte pour évaluer un capteur, comme sa rapidité (ou temps de réaction), son erreur de mesure, ses limites d'utilisation ou encore son coût.

IV.1.2. Quelques exemples de capteurs

- **Les capteurs chimiques et biochimiques**

Les capteurs chimiques ou biochimiques sont généralement constitués d'une partie chimiosélective ou biosélective qui permet une reconnaissance chimique ou biochimique, ainsi que d'un système de transduction qui transforme l'interaction chimique ou biochimique en un signal électrique (Turner, 2013; Xiang et al., 2011).

Dans les capteurs chimiques ou biochimiques (Figure A.7), on appelle « analytes » les espèces que l'on cherche à détecter. Elles peuvent être des protéines, des gaz, des ions, etc. On appelle ensuite « récepteurs » les ligands qui vont permettre une reconnaissance chimique ou biochimique des analytes. Ces récepteurs sont au préalable immobilisés à la surface du capteur, par greffage (Adabo, 2014), adsorption (Caroselli et al., 2018; Meulenberg, 2012) ou autre procédé de fixation tel que la technique de Langmuir-Blodgett (Rella et al., 2002) .

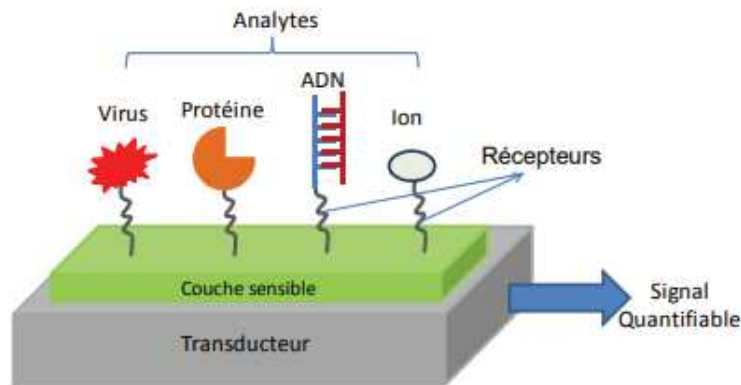


Figure A. 7. Principe de fonctionnement d'un capteur (bio)chimique (Wenga, 2013).

Les capteurs chimiques et biochimiques sont utilisés dans différents domaines. Dans le domaine médical, les capteurs biochimiques peuvent par exemple servir pour détecter des bactéries, des virus ou encore des protéines spécifiques à certaines maladies. La Figure A.8 montre par exemple un biocapteur développé par la Compagnie Accu-Chek et utilisé pour mesurer le taux de glucose dans le sang. Les bandelettes que l'on peut voir sur la photographie réagissent à la présence de glucose. La teneur en glucose dans le sang peut ensuite être estimée par une méthode ampérométrique.

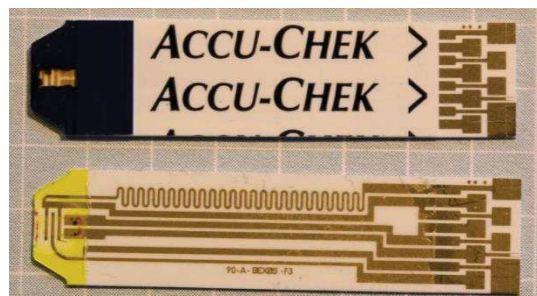


FIGURE A. 8. Biocapteur de la compagnie Accu-Chek, utilisé pour mesurer le taux de glucose dans le sang.

Dans le domaine environnemental, les capteurs chimiques et biochimiques peuvent être utilisés pour analyser les eaux (contrôle de leur toxicité par exemple) ou encore pour obtenir des informations sur la qualité de l'air (François et al., 2016).

Dans le domaine de la domotique, ils peuvent permettre de détecter la présence de gaz toxiques tels que le monoxyde de carbone par exemple, ou bien détecter des fuites de gaz domestiques. Dans le domaine de l'agroalimentaire, les capteurs biochimiques (ou biocapteurs) peuvent par exemple être utilisés pour contrôler la composition des produits : dosage de sucre, des vitamines, etc (Boisse, 2013; Chretiennot, 2013; Touisni, 2013).



- **Les capteurs d'images ou photographiques**

Les capteurs d'images (ou photographiques) sont des composants électroniques photosensibles qui permettent de convertir un rayonnement électromagnétique (ultraviolet, visible ou infrarouge) en un signal électrique analogique, signal qui est amplifié, numérisé par un convertisseur analogique-numérique puis traité pour obtenir une image numérique. Les capteurs d'images utilisent l'effet photoélectrique : les photons incidents arrachent des électrons aux éléments actifs (appelés photosites) d'une matrice de photodiodes. On peut citer deux types de capteurs photographiques : les capteurs CCD et les capteurs CMOS. Les capteurs CCD (Charge-Coupled Device) ou capteurs à transfert de charge transforment les photons lumineux en une tension. Ils sont simples à fabriquer et présentent une bonne sensibilité mais ne sont pas très rapides. Ils sont donc petit à petit remplacés par les capteurs CMOS (Complementary Metal Oxide Semi-conductor), qui offrent une meilleure sensibilité photographique et une lecture des vidéos beaucoup plus rapide. Les capteurs CMOS sont basés sur la technologie MOS (Métal Oxide Semi-conductor), inventée par Kahng et Atalla en 1959.

Les capteurs d'images servent en particulier en imagerie numérique. La photographie présentée sur la Figure A.9 montre par exemple un capteur MOS 14 Mpx utilisé dans certains appareils photographiques numériques compacts.

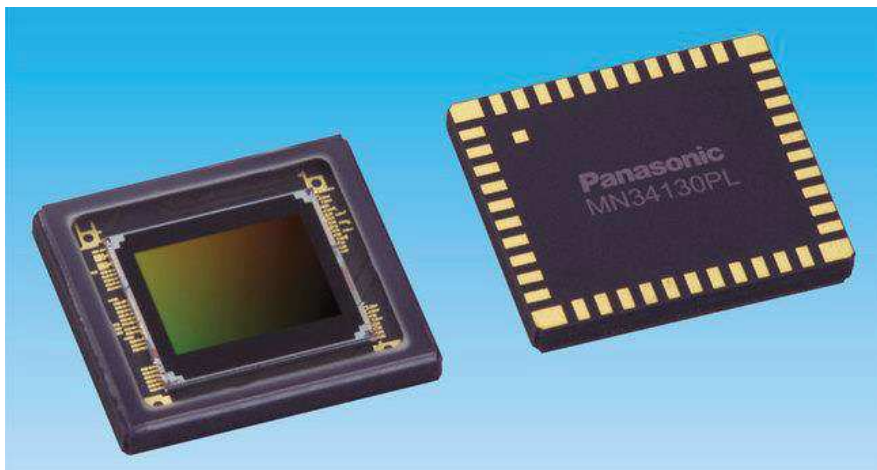


Figure A. 9. Capteur MOS utilisé dans certains appareils photographiques numériques développé par la compagnie panasonic



IV.2. Les capteurs à champ évanescent

La notion de champ évanescent sera explicitée plus en détail dans le chapitre B (paragraphe I.3). Nous nous contenterons ici du fait que le champ évanescent est, en optique guidée, une partie de l'onde qui ne se propage pas dans le milieu guidant (cœur d'une fibre optique ou couche de cœur dans le cas d'un guide d'onde en technologie planaire, comme nous le verrons dans le chapitre B), mais à proximité immédiate de ses interfaces. Ce champ évanescent est susceptible d'interagir avec le milieu environnant si celui-ci est directement en contact avec le milieu guidant. Par suite de cette interaction, l'onde guidée se trouve modifiée.

Les capteurs à champ évanescent font ainsi interagir le mesurande et le champ évanescent. Pour que les capteurs à champ évanescent soient sensibles, il est indispensable que le champ évanescent soit suffisamment important et que le mesurande en soit le plus proche possible.

Une configuration simple de ce type de capteurs est celui d'une fibre optique (constitué d'un cœur et d'une gaine optique, ainsi que d'une gaine protectrice) dans laquelle on a retiré localement la gaine protectrice et réduit l'épaisseur de la gaine optique, de sorte que le cœur soit le plus proche possible du milieu à analyser (Figure A.10).

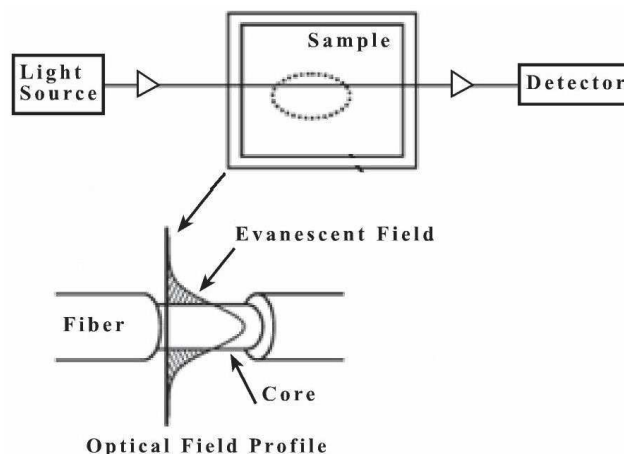


Figure A. 10. Capteur à champ évanescent basé sur une fibre optique (Fidanboyulu and Efendioglu, 2009)

La réduction d'épaisseur de la gaine optique peut être effectuée par chauffage par exemple (Henry, 1994). La fibre optique est chauffée jusqu'à ramollissement puis étirée localement. Cela permet d'une part de réduire la taille de la gaine optique mais également d'augmenter la surface d'interaction avec le milieu à analyser. Un des points limitants des capteurs à champ évanescent est en effet la surface d'interaction entre le mesurande et le champ évanescent qui est souvent faible. Cette surface d'interaction peut aussi être augmentée en utilisant des fibres spéciales, telles que des fibres micro-structurées (Figure A.11) (Gouriou, 2017; Monro et al., 1999; Russell, 2003).



En effet, on peut insérer dans les canaux d'air et/ou dans le cœur creux un gaz ou un liquide, et accroître ainsi de manière significative l'interaction mesurande/champ évanescent.

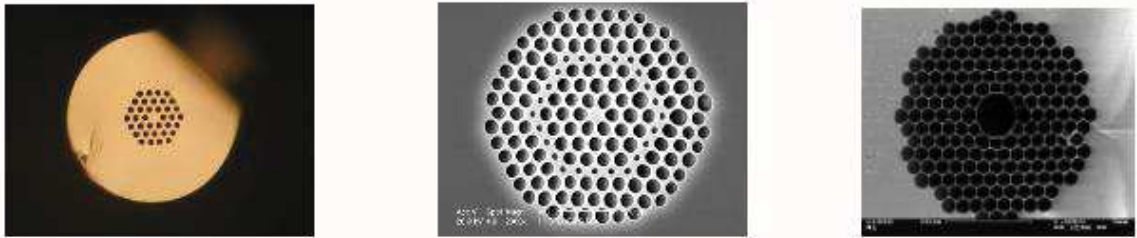


Figure A. 11. Exemples de fibres microstructurées. A gauche : fibres à cœur plein en verre chalcogénure (LVC, Université de Rennes). Au centre : fibres à cœur plein en silice (X-lim, Université de Limoges). A droite : fibre à cœur creux en silice (Phlam/IRCICA, Université de Lille).

Les capteurs à champ évanescent ne concernent pas seulement la technologie « fibre optique ». On peut citer par exemple des travaux très récents qui proposent un capteur laser ultrasensible pour détecter le coronavirus Covid-19 à partir de prélèvements salivaires. La lumière du laser qui se déplace dans le capteur provoque l'existence d'un champ évanescent à la surface du capteur, sur laquelle ont été greffés des biorécepteurs réagissant avec un antigène spécifique de la maladie. Si la salive contient les molécules de la Covid-19, les biorécepteurs reconnaissent les antigènes et les fixent. Il en découle une modification de l'indice de réfraction et un changement de direction de propagation de la lumière (Figure A.12).

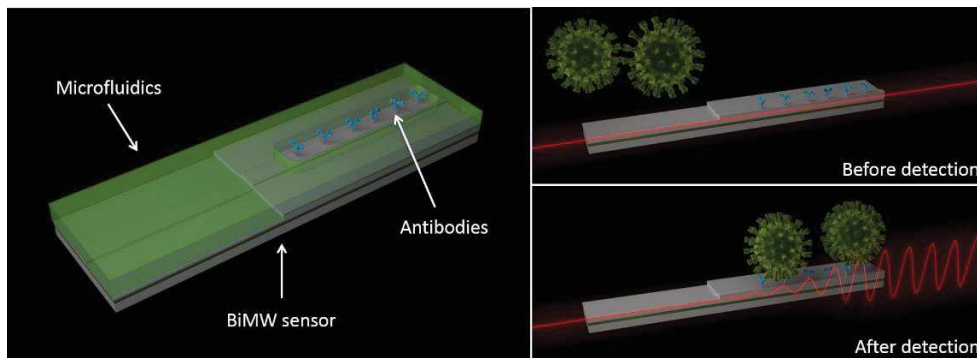


Figure A. 12. Image graphique du capteur laser ultrasensible pour la détection de la Covid-19 (crédit CONVAT).

Les capteurs à champ évanescent peuvent également avoir comme briques de base des guides d'onde en technologie planaire. Toutefois, pour que le champ évanescent puisse interagir avec le milieu environnant, cela nécessite que la couche guidante (ou couche de cœur) soit directement en contact avec ce dernier. Parmi les structures qui répondent à cet impératif, on compte les guides d'onde RIB, dont le principe de fonctionnement et la structure seront discutés dans le chapitre B, notre choix s'étant porté sur eux.



On peut citer quelques travaux qui exploitent ce type de structures pour réaliser des capteurs, comme par exemple (Yuan et al., 2015). Ceux-ci proposent une plateforme de micro-capteurs biochimiques à résonance plasmonique de surface (SPR), basés sur des guides d'onde RIB en silicium sur isolant (SOI) dont on peut voir la structure en bas à gauche de la Figure A.13.

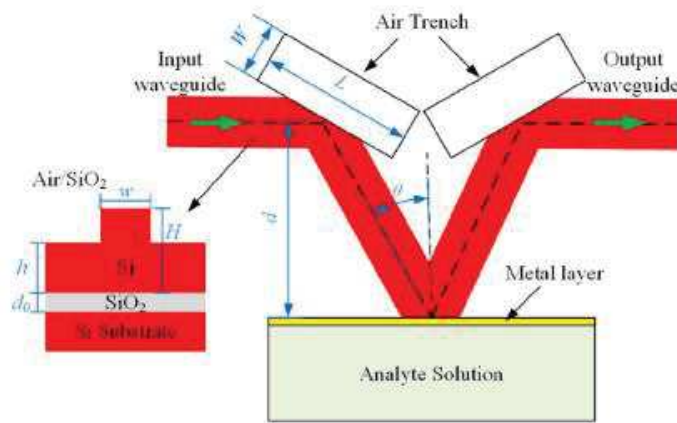


Figure A. 13. Vue de dessus du capteur de résonance plasmonique de surface (SPR) basé sur des guides d'onde et coupe transversale schématique du guide d'onde RIB en silicium sur isolant (SOI) (en bas à gauche) (Yuan et al., 2015).

On peut également citer les travaux de (Liu and Wang, 2018) qui proposent un dispositif photonique basé sur des guides d'onde RIB en nitrure de gallium (GaN) (Figure A.14) à des fins d'applications de détection.

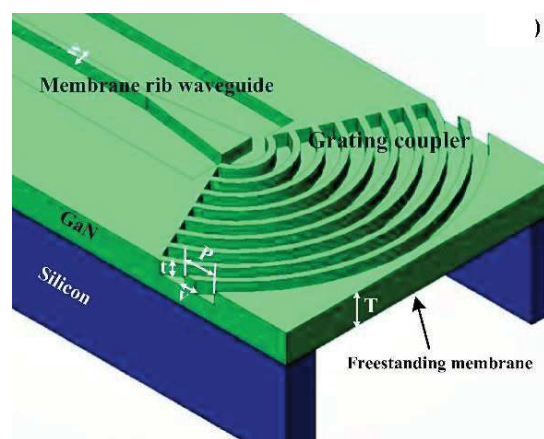


Figure A. 14. Illustration schématique d'un dispositif à base de guide d'onde RIB(Liu and Wang, 2018).



IV.3. La spectroscopie proche infrarouge

La Spectroscopie dans le Proche InfraRouge (SPIR) est une technique de mesure basée sur les vibrations des molécules lorsque celles-ci sont excitées par une source infrarouge. Le terme « proche infrarouge » découle du fait que cette spectroscopie utilise le spectre infrarouge dans les longueurs d'onde les plus proches du visible, c'est-à-dire entre 0,78 et 2,5 μm . Les vibrations qui peuvent être analysées en spectroscopie proche infrarouge regroupent les interactions d'élongation et de vibration des liaisons chimiques entre les molécules. Lorsque la fréquence de la radiation qui vient exciter une liaison est égale à la fréquence de vibration de cette liaison, alors il y a absorption de l'énergie lumineuse, et présence d'un pic spécifique sur le spectre proche infrarouge. L'analyse d'un spectre proche infrarouge permet donc de détecter la présence de liaisons bien spécifiques et donc de remonter à la nature des molécules présentes.

La spectroscopie proche infrarouge s'intéresse aux molécules organiques, constituées d'atomes de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote, ..., reliés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. La quantité d'énergie lumineuse absorbée suit la loi de Beer-Lambert : autrement dit, l'absorbance est proportionnelle à la concentration du constituant. La spectroscopie proche infrarouge ne dose pas directement un constituant, mais quantifie le nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant.

La spectroscopie proche infrarouge est une technique non invasive. Elle est largement utilisée en agriculture (Cortés et al., 2019; Devianti et al., 2019; Roberts et al., 2004): on la retrouve en effet dans le contrôle de qualité des fourrages, des céréales, du café, du thé, des épices, des fruits, des légumes, de la canne à sucre, des boissons, des graisses et des huiles, des produits laitiers, des œufs, de la viande et d'autres produits agricoles.

Dans le cadre de cette thèse, nous allons nous intéresser à la caractérisation des dépôts de pulvérisation. Comme l'eau est le principal constituant des intrants phytosanitaires, nous allons, comme explicité dans les chapitres suivants, déposer des gouttelettes d'eau à la surface de nos guides d'onde RIB et analyser la réponse. En particulier, grâce au montage d'un banc spectrophotométrique, nous allons enregistrer les spectres en sortie de guides d'onde, dans le domaine proche infrarouge, entre 1 et 2 μm environ. Comme on peut le voir sur la Figure A.15, le spectre proche infrarouge de l'eau présente, dans ce domaine spectral, deux raies d'absorption spécifiques, à 1,44 et à 1,996 μm .

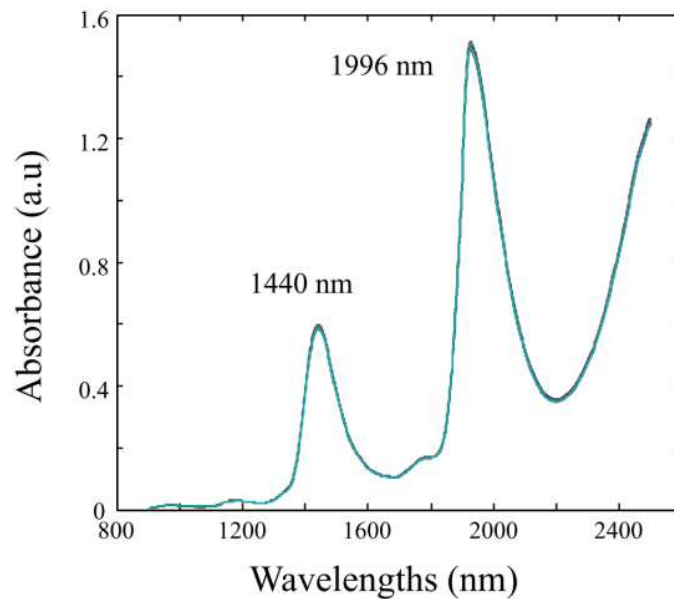


Figure A.15. Spectre proche infrarouge de l'eau (Palmer and Williams, 1974)

L'analyse des spectres que nous obtiendrons impliquera le recours à l'analyse multivariée. En effet, chacune des mesures correspond à plusieurs centaines de valeurs, et l'enregistrement de plusieurs spectres génère de grandes quantités de données. Afin de tirer profit de toutes ces données, il est nécessaire d'utiliser des outils d'analyse multivariée.

IV.4. L'analyse multivariée en spectroscopie

La chimiométrie est l'application d'outils mathématiques et statistiques pour extraire un maximum d'informations à partir de données chimiques (Esbensen and Geladi, 1995). Il existe un certain nombre de méthodes chimiométriques, dont certaines sont basées sur un modèle linéaire et d'autres sur un modèle non linéaire. Dans le cas de ce travail de thèse, il est nécessaire de faire appel à une technique qui soit fondée sur une loi linéaire, en accord avec la loi de Beer-Lambert inhérente à la mesure en spectroscopie. Parmi les méthodes chimiométriques fondées sur une loi linéaire, une méthode exploratoire, descriptive et non supervisée, est très utilisée en spectroscopie (Bacci et al., 1997 ; Baker and Norris, 1985 ; Cowe and McNicol, 1985 ; Lavine, 2003) ; il s'agit de l'analyse en composantes principales (ACP).

L'analyse en composantes principales consiste à projeter les résultats sur une base réduite contenant beaucoup moins de dimensions que le nombre de points d'acquisition des spectres (nombre de longueurs d'onde) (Næs and Martens, 1984).



Elle consiste à essayer de définir de nouvelles variables, qui entraîneront le moins possible de pertes d'informations. Plusieurs formalismes peuvent être utilisés, tels que l'écriture matricielle (Wold et al., 1987). Ainsi, on peut écrire la matrice X des données initiales (une matrice de dimensions $N \times P$, N correspondant aux observations - transmission de la lumière et P aux variables - longueurs d'onde), comme la somme des termes A (A étant la dimensionnalité de la nouvelle base, inférieure à N et P) qui expliquent la plupart des données et une matrice résiduelle E correspondant au "bruit" (partie des données qui ne sont pas expliquées par l'analyse). Chacun des termes A est lui-même le produit de deux vecteurs t_i et p_i . La matrice X des données initiales peut donc s'écrire comme dans la Figure A.16 :

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} P \\ \boxed{X} \\ N \end{array} = \begin{array}{c} \begin{array}{c} P \\ \boxed{p_1'} \\ \bullet \end{array} \\ \begin{array}{c} N \\ \boxed{t_1} \end{array} \end{array} + \begin{array}{c} \begin{array}{c} P \\ \boxed{p_2'} \\ \bullet \end{array} \\ \begin{array}{c} N \\ \boxed{t_2} \end{array} \end{array} + \begin{array}{c} \begin{array}{c} P \\ \boxed{p_3'} \\ \bullet \end{array} \\ \begin{array}{c} N \\ \boxed{t_3} \end{array} \end{array} + \dots + \begin{array}{c} \begin{array}{c} P \\ \boxed{p_A'} \\ \bullet \end{array} \\ \begin{array}{c} N \\ \boxed{t_A} \end{array} \end{array} + \begin{array}{c} P \\ \boxed{E} \\ N \end{array}
 \end{array}$$

Terms A
Résidus

Figure A. 16. Matrice X des données initiales selon le modèle d'ACP.

Les t_i sont appelés vecteurs de score, tandis que les p_i sont appelés vecteurs de chargement (Wold et al., 1987). Les p_i sont les coordonnées d'une composante principale (CP) dans l'espace original (l'espace des longueurs d'onde, c'est-à-dire que la CP est un spectre) tandis que les t_i sont les coordonnées des spectres mesurés dans la base de la CP. Les p_i sont calculés pour maximiser la variance des spectres mesurés par rapport à la CP1, et ainsi de suite pour le reste de la variance par rapport aux autres CP_i . Ainsi, les CP_i sont ordonnées en pourcentage décroissant de la variance expliquée par rapport aux différents spectres enregistrés, la CP1 correspondant au pourcentage le plus élevé. Habituellement, la projection des scores des deux premiers vecteurs de score t_1 et t_2 , qui captent ainsi les informations essentielles des spectres, met en évidence les similitudes ou les différences entre les spectres initiaux, et fait apparaître les valeurs aberrantes.

Une fois que l'on a traité les données grâce à l'analyse en composantes principales, une des étapes importantes est de réaliser un étalonnage entre les spectres et la grandeur à prédire. Cela passe par une étape dite d'apprentissage. On construit un modèle à partir d'un ensemble de spectres dont on connaît la valeur de la grandeur à prédire. Pour établir le modèle, plusieurs méthodes sont possibles, comme la méthode des moindres carrés partiels (PLS) par exemple (Searson et al., 2007).



Après établissement du modèle, on effectue une étape de validation croisée qui consiste à tester le modèle sur des spectres qui ont été utilisés pour établir le modèle, puis on teste le modèle sur des spectres nouveaux (jeu de test indépendant) afin d'en évaluer la validité.

IV.5. Positionnement du projet et objectifs de la thèse

L'état de l'art fait ressortir que la problématique liée à l'usage des intrants phytosanitaires en agriculture est toujours ouverte. Même s'il existe des techniques pour caractériser les gouttelettes pulvérisées ou les dépôts surfaciques de pulvérisation, il n'existe pas encore d'outil qui permette une mesure rapide, fiable et automatique *in situ*, qui puisse véritablement aider les agriculteurs à la décision.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse, dont l'objectif final est de réaliser des micro-capteurs optiques pour la caractérisation des dépôts de pulvérisation. Ces micro-capteurs auront pour briques de base des guides d'onde RIB fonctionnant dans le proche infrarouge, domaine où l'eau, principal constituant des pesticides, présente des raies d'absorption spécifiques à 1,44 et 1,996 μm (Figure A.15).

Parmi les matériaux envisageables pour une application en optique infrarouge, on trouve les semi-conducteurs tels que Si, CdTe ou CdSe par exemple, ou certains verres.

Les trois grandes familles de verres sont les verres oxydes, les verres halogénures et les verres chalcogénures. Les premiers sont en général transparents jusqu'à 4 μm , tandis que les verres halogénures et chalcogénures présentent des domaines de transparence qui peuvent s'étendre jusqu'à 30 μm . Ces deux dernières familles de verres sont donc particulièrement intéressantes pour les applications infrarouges. Dans le cadre de ce travail, les guides d'onde RIB ont été fabriqués à base de couches minces de verres chalcogénures.

Les verres chalcogénures contiennent un ou plusieurs éléments chalcogènes (soufre, sélénium et tellure), liés de manière covalente à des éléments formateurs de réseau tels que gallium, le germanium, l'arsenic ou l'antimoine par exemple.

Ces verres sont jaune-orangés à rouges pour ceux à base de soufre, et rouges à noirs pour ceux à base de sélénium ou de tellure. Il existe un grand nombre de formulations possibles, si bien que l'on peut jouer sur la composition pour obtenir les propriétés souhaitées. Les verres chalcogénures sont des matériaux « exotiques » mais l'intérêt pour ces verres se trouve largement justifié du fait de leurs propriétés remarquables. On peut citer leurs propriétés de changement de phase (amorphe/cristallisé), leurs propriétés non linéaires très intéressantes, leur photosensibilité, leur facilité de mise sous forme de fibres optiques ou de couches minces, leur faible énergie de phonons et leur transparence dans l'infrarouge.



C'est cette dernière propriété qui explique leur intérêt croissant pour les applications faisant appel au domaine infrarouge, comme l'interférométrie spatiale (Danto et al., 2006 ; Labadie et al., 2008 ; Vigreux et al., 2011 ; Wilhelm et al., 2007), la biologie (Anne et al., 2009 ; Lucas et al., 2006) ou encore la métrologie de l'environnement (Charpentier, 2009 ; Sen et al., 2004 ; Tsiulyanu et al., 2001 ; Wüsten and Potje-Kamloth, 2010). Les verres chalcogénures sont de plus en plus considérés pour développer des capteurs infrarouges, comme en témoignent le nombre important de publications ou de thèses proposant cette approche. On peut citer par exemple les travaux de (Anne, 2007), (Coulombier, 2010) ou (Arroyo and Jorge, 2017). Ce dernier a proposé le développement d'une plateforme d'optique intégrée à base de verres chalcogénures pour des applications de détection dans le moyen infrarouge. On peut citer également les travaux de (Keirsse, 2003) qui a mis au point un biocapteur à base de verres chalcogénures pour l'imagerie métabolique et la sécurité alimentaire, la thèse de (Michel, 2003) dédiée à la réalisation d'un capteur optique à fibre en verre chalcogénure pour l'analyse de la pollution de l'eau ou encore la thèse de (Lemière, 2019) qui a fabriqué des fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum pour des capteurs optiques fonctionnant dans le moyen infrarouge.

Dans le cadre de ce travail de thèse, le choix s'est porté sur des verres chalcogénures du système ternaire Ge-Se-Te. L'une des premières dates d'apparition du système Ge-Se-Te dans la littérature est 1967, avec les travaux de (Maurugeon et al., 2009) portant sur le développement d'une nouvelle gamme de semi-conducteurs (les cristaux $\text{GeSe}_{0,75}\text{Te}_{0,25}$). La transparence remarquable des verres du système Ge-Se-Te a ensuite encouragé les recherches, notamment dans le cadre de la réalisation de capteurs (Jiang and Jha, 2015 ; Maurugeon et al., 2009, 2011).

Notre travail s'inscrit dans la continuité des travaux de (Vu Thi, 2014), portant sur l'étude du système ternaire Ge-Se-Te et la fabrication de composants d'optique intégrée infrarouge pour le développement de micro-capteurs optiques de gaz. Dans le cadre de sa thèse, M. Vu Thi a étudié les couches minces du système Ge-Se-Te dans une large gamme de compositions et a mis en évidence un domaine de compositions particulièrement attractif. Ce domaine est entouré dans la Figure A.17, qui donne les valeurs des indices de réfraction (à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) des différentes couches déposées. Dans ce domaine, les couches sont stables thermiquement : la différence entre leur température de cristallisation et leur température de transition vitreuse (ΔT) est supérieure à 100 °C, ce qui constitue un critère de stabilité pour les verres. Dans ce domaine de compositions, les couches sont transparentes de 1 à 16 μm , zone intéressante puisqu'elle inclut le proche infrarouge, contrairement à des compositions très riches en tellure par exemple. Enfin, dans ce domaine, l'indice est modulable entre 2,5 et 2,7, à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$.

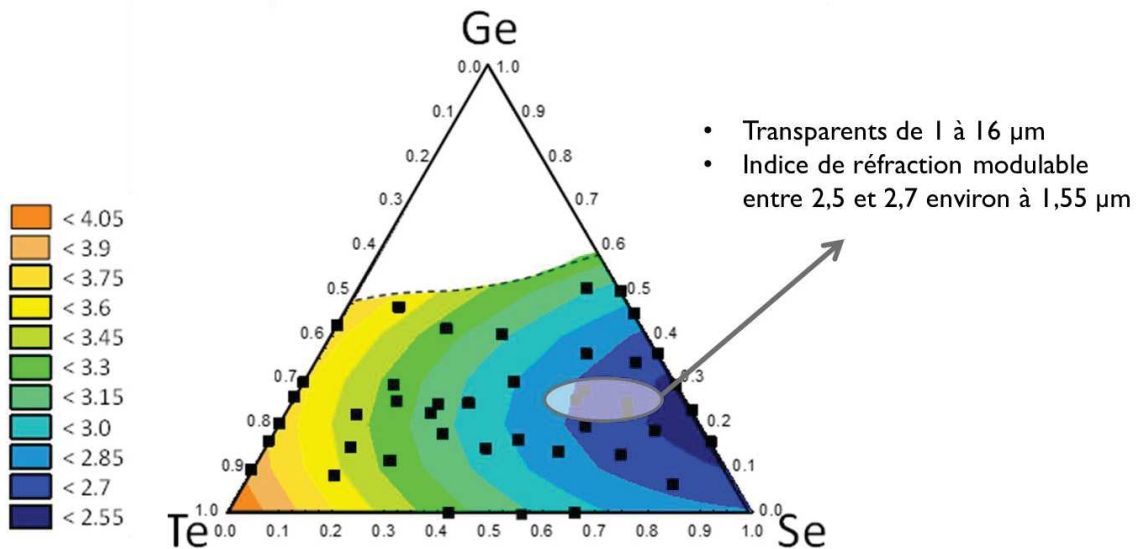


Figure A. 17. Indices de réfraction des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te (Vu Thi, 2014), et mise en évidence d'un domaine de compositions particulièrement attractif.

Dans le cadre de sa thèse, M. Vu Thi a fabriqué des guides d'onde RIB droits et courbes, des spirales, des jonctions Y, ainsi que des interféromètres de type Mach-Zehnder. Quelques exemples de guides réalisés sont présentés sur la Figure A.18. Toutes ces structures ont été obtenues en déposant successivement deux couches du système Ge-Se-Te sur des substrats de silicium. La première couche, dite couche tampon, a pour composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$, et la deuxième couche, la couche de cœur, a pour composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$. Ces deux compositions ont été choisies dans le domaine entouré sur la Figure A.17. Leurs indices de réfraction sont $2,55 \pm 0,04$ et $2,65 \pm 0,04$, respectivement.

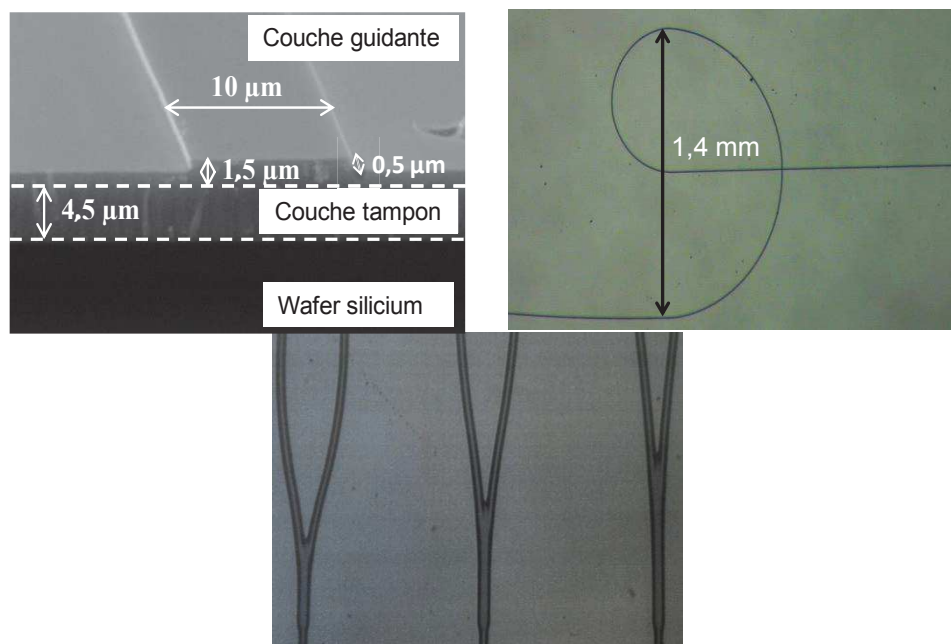


Figure A. 18. Guides d'onde RIB à base de couches minces Ge-Se-Te(Thi, 2014) A gauche : vue de profil d'un guide droit. Au centre : guide spirale. A droite : jonctions Y.



Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons décidé de travailler avec des couches minces avec ces deux mêmes compositions $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$. Seuls les paramètres géométriques des structures guidantes que nous avons réalisées diffèrent de ceux des structures réalisées par M. Vu Thi. Les paramètres géométriques ont été choisis par suite d'une étape de simulation, qui est détaillée dans le chapitre B, paragraphe II. Des simulations ont également été effectuées pour essayer de prévoir la réponse optique de nos guides d'onde RIB vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau déposées à leur surface. Ces simulations sont présentées dans le chapitre B, paragraphe III. Le chapitre C porte ensuite sur la fabrication et la caractérisation des guides d'onde RIB, tandis que le chapitre D présente tous les résultats obtenus par suite du dépôt de gouttelettes d'eau à la surface des guides d'onde RIB. Comme plusieurs paramètres peuvent interférer avec la mesure, tels que la position de la gouttelette sur le guide d'onde ou des fluctuations de la source laser par exemple, nous verrons qu'il est difficile d'exploiter les spectres bruts. Nous avons alors fait l'hypothèse que l'information que nous cherchons à analyser (à savoir le volume de la gouttelette déposée à la surface du guide) pourra être obtenue en analysant les différences entre les spectres obtenus pour des volumes différents. Nous avons ainsi réalisé une analyse en composantes principales (Chapitre D, IV.2.3) pour mettre en évidence la relation entre les spectres obtenus et le volume des gouttelettes, puis établi un modèle prédictif (Chapitre D, IV.2.4).



Références

Adabo, A.H. (2014). Greffage chimique et électrochimique de nanoparticules d'or : vers des capteurs plus sensibles. Thèse. Université de Franche-Comté.

Anne, M.-L. (2007). Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques. Thèse. Université Rennes 1.

Anne, M.-L., Keirsse, J., Nazabal, V., Hyodo, K., Inoue, S., Boussard-Pledel, C., Lhermite, H., Charrier, J., Yanakata, K., Loreal, O., et al. (2009). Chalcogenide Glass Optical Waveguides for Infrared Biosensing. *Sensors* 9, 7398–7411.

Arroyo, G., and Jorge, A. (2017). Développement d'une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure pour des applications capteur pour le moyen infrarouge (OPTIMR). Thèse. Université de Rennes 1.

Bacci, M., Porcinai, S., and Radicati, B. (1997). Principal Component Analysis of Near-Infrared Spectra of Alteration Products in Calcareous Samples. *Appl. Spectrosc.* 51, 700–706.

Baker, D., and Norris, K.H. (1985). Near-Infrared Reflectance Measurement of Total Sugar Content of Breakfast Cereals. *Appl. Spectrosc.* 39, 618–621.

Bilsky, A.V., Lozhkin, Y.A., and Markovich, D.M. (2011). Interferometric technique for measurement of droplet diameter. *Thermophys. Aeromechanics* 18, 1.

Boisse, T.T.N. (2013). Microbiocapteurs conductimétriques utilisant des oxydoréductases : de la conception à l'application à l'environnement et l'agroalimentaire. Thèse. Université Claude Bernard - Lyon I.

Brady, M.R., Raben, S.G., and Vlachos, P.P. (2009). Methods for Digital Particle Image Sizing (DPIS): Comparisons and improvements. *Flow Meas. Instrum.* 20, 207–219.

Briand, O. (2006). 2. Pesticides et environnement. In *Sur les chemins de la découverte*, (Paris cedex 14: Presses Universitaires de France), pp. 25–39.

Caroselli, R., García Castelló, J., Escorihuela, J., Bañuls, M.J., Maquieira, Á., and García-Rupérez, J. (2018). Experimental Study of the Oriented Immobilization of Antibodies on Photonic Sensing Structures by Using Protein A as an Intermediate Layer. *Sensors* 18, 1012.

Carson, R. (1962). *Silent Spring*. Houghton Mifflin Harcourt, Boston, Mass., USA. pp. 400.

Cerruto, E., Manetto, G., Longo, D., Failla, S., and Papa, R. (2019). A model to estimate the spray deposit by simulated water sensitive papers. *Crop Prot.* 124, 104861.

Charpentier, F. (2009). Développement de fibres optiques et guides d'ondes infrarouges dédiés à la surveillance des sites de stockage du CO₂. Thèse. Université Rennes 1.



Chretiennot, T. (2013). Biocapteurs hyperfréquences résonants pour l'analyse non-invasive de liquides biologiques. Thèse. Université Toulouse III – Paul Sabatier.

Cooke, A.S., Bell, A.A., and Haas, M.B. (1982). Predatory birds, pesticides and pollution Cambridge: Institute of Terrestrial Ecology. PP.74.

Cortés, V., Blasco, J., Aleixos, N., Cubero, S., and Talens, P. (2019). Monitoring strategies for quality control of agricultural products using visible and near-infrared spectroscopy: A review. Trends Food Sci. Technol. 85, 138–148.

Coulombier, Q. (2010). Fibres microstructurées en verres de chalcogénures pour la génération de supercontinuum et le transport de puissance dans les fenêtres atmosphériques 3–5 et 8–12 μm . Thèse. Université Rennes 1.

Cowe, I.A., and McNicol, J.W. (1985). The Use of Principal Components in the Analysis of Near-Infrared Spectra. Appl. Spectrosc. 39, 257–266.

Cunha, M., Carvalho, C., and Marcal, A.R.S. (2012). Assessing the ability of image processing software to analyse spray quality on water-sensitive papers used as artificial targets. Biosyst. Eng. 111, 11–23.

Danto, S., Houizot, P., Boussard-Pledel, C., Zhang, X.-H., Smektala, F., and Lucas, J. (2006). A Family of Far-Infrared-Transmitting Glasses in the Ga–Ge–Te System for Space Applications. Adv. Funct. Mater. 16, 1847–1852.

Deveau, J. (2009). Six Elements of Effective Spraying in Orchards and Vineyards Ministère de l'agriculture, de l'alimentation et des affaires rurales, Ontario.

Devianti, Sufardi, Zulfahrizal, and Munawar, A.A. (2019). Rapid and Simultaneous Detection of Hazardous Heavy Metals Contamination in Agricultural Soil Using Infrared Reflectance Spectroscopy. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 506, 012008.

Fidanboyulu, K.A., and Efendioglu, H.S. May 13–15, (2009). Fiber optic sensors and their applications. In 5th International Advanced Technologies Symposium (IATS'09), pp. 2–3. Karabuk, Turkey.

Fox, D., C. Derksen, R., A. Cooper, J., R. Krause, C., and E. Ozkan, H. (2003). Visual and image system measurement of spray deposits using water-sensitive paper. Appl. Eng. Agric. 19, 549.

Foqué, D., Dekeyser, D., Langenakens, J., and Nuytens, D. (2018). Evaluating the usability of a leaf wetness sensor as a spray tech monitoring tool. Asp. Appl. Biol. 191–200.

Francois, R., Margeridon-Thermet, S., Abedini, F., Colomb, S., And Raulin, K. (2016). Développement d'un capteur de mesure en continu du taux de formaldéhyde dans l'air intérieur: application au contrôle de la qualité de l'air intérieur dans les lieux accueillant des enfants. Pollution atmosphérique. 231–232.



Turner, F., A.P. (2013). Biosensors: sense and sensibility. *Chem. Soc. Rev.* 42, 3184–3196.

Giles, D.K., and Crowe, T. (2007). Real-time electronic spray deposition sensor. The Regents of the University of California (Oakland, CA, US) Patent: 7280047.

Giles, D.K., and Downey, D. (2003). Quality Control Verification and Mapping for Chemical Application. *Precis. Agric.* 4, 103–124.

Gouriou, P. (2017). Fibres microstructurées pour la mise en forme spatiale : fibres délivrant un mode fondamental aplati. Thèse. Université de Lille 1.

Grella, M., Marucco, P., and Balsari, P. (2019). Toward a new method to classify the airblast sprayers according to their potential drift reduction: comparison of direct and new indirect measurement methods. *Pest Manag. Sci.* 75, 2219–2235.

Henry, W.M. (1994). An investigation of coated tapered optical fibres. *Sens. Actuators B Chem.* 22, 101–107.

Hilz, E., and Vermeer, A.W.P. (2013). Spray drift review: The extent to which a formulation can contribute to spray drift reduction. *Crop Prot.* 44, 75–83.

J, Llop, E, Gil, M, Gallart, F, Contador, and M, Ercilla (2016). Spray distribution evaluation of different settings of a hand-held-trolley sprayer used in greenhouse tomato crops.

Jiang, X., and Jha, A. (2015). Engineering of a Ge–Te–Se glass fibre evanescent wave spectroscopic (FEWS) mid-IR chemical sensor for the analysis of food and pharmaceutical products. *Sens. Actuators B Chem.* 206, 159–169.

Keirsse, J. (2003). Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique. phdthesis. Université Rennes 1.

Kesterson, M., Luck, J., and Sama, M. (2015). Development and Preliminary Evaluation of a Spray Deposition Sensing System for Improving Pesticide Application. *Sensors* 15, 31965–31972.

Khot, L.R., Sankaran, S., Maja, J.M., Ehsani, R., and Schuster, E.W. (2012). Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review. *Crop Prot.* 35, 64–70.

Labadie, L., Kern, P., Labeye, P., LeCoarer, E., Vigreux-Bercovici, C., Pradel, A., Broquin, J.-E., and Kirschner, V. (2008). Technology challenges for space interferometry: The option of mid-infrared integrated optics. *Adv. Space Res.* 41, 1975–1982.

Lavine, B. (2003). A user-friendly guide to multivariate calibration and classification, Tomas Naes, Tomas Isakson, Tom Fearn and Tony Davies, NIR Publications, Chichester, 2002, ISBN 0-9528666-2-5, £45.00. *J. Chemom.* 17, 571–572.



Lechenet, M., Dessaint, F., Py, G., Makowski, D., and Munier-Jolain, N. (2017). Reducing pesticide use while preserving crop productivity and profitability on arable farms. *Nat. Plants* 3, 1–6.

Lemière, A. (2019). *Fibres chalcogénures et tellurites à supercontinuum moyen-infrarouge pour capteurs optiques*. Thèse. Université Bourgogne Franche-Comté.

Liu, Q., and Wang, W. (2018). Free-standing GaN grating couplers and rib waveguide for planar photonics at telecommunication wavelength. *Opt. Laser Technol.* 98, 257–263.

Lucas, P., Riley, M.R., Boussard-Plédel, C., and Bureau, B. (2006). Advances in chalcogenide fiber evanescent wave biochemical sensing. *Anal. Biochem.* 351, 1–10.

Marican, A., and Durán-Lara, E.F. (2018). A review on pesticide removal through different processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 2051–2064.

Massinon, M., and Lebeau, F. (2012). Experimental method for the assessment of agricultural spray retention based on high-speed imaging of drop impact on a synthetic superhydrophobic surface. *Biosyst. Eng.* 112, 56–64.

Massinon, M., De Cock, N., Forster, W.A., Nairn, J.J., McCue, S.W., Zabkiewicz, J.A., and Lebeau, F. (2017). Spray droplet impaction outcomes for different plant species and spray formulations. *Crop Prot.* 99, 65–75.

Maurugeon, S., Bureau, B., Boussard-Plédel, C., Faber, A.J., Zhang, X.H., Geliesen, W., and Lucas, J. (2009). Te-rich Ge-Te-Se glass for the CO₂ infrared detection at 15 μ m. *J. Non-Cryst. Solids* 355, 2074–2078.

Maurugeon, S., Bureau, B., Boussard-Plédel, C., Faber, A.J., Lucas, P., Zhang, X.H., and Lucas, J. (2011). Selenium modified GeTe₄ based glasses optical fibers for far-infrared sensing. *Opt. Mater.* 33, 660–663.

Meulenberg, E.P. (2012). *Antibodies Applications and New Developments* (Bentham Science Publishers).

Michel, K. (2003). *Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau*. Thèse. Université de Rennes 1.

Monro, T.M., Richardson, D.J., and Bennett, P.J. (1999). Developing holey fibres for evanescent field devices. *Electron. Lett.* 35, 1188.

Munie, L.A., Gorman, W.A., and Collins, H.M. (1989). Testing Methods for Water Dispersible Granules. *Pestic. Formul. Appl. Syst. Int. Asp.* 9th Vol.

Næs, T., and Martens, H. (1984). Multivariate calibration. II. Chemometric methods. *TrAC Trends Anal. Chem.* 3, 266–271.

Nuytens, D., Baetens, K., De Schamphelre, M., and Sonck, B. (2007). Effect of nozzle type, size and pressure on spray droplet characteristics. *Biosyst. Eng.* 97, 333–345.



- Nuyttens, D., Dekeyser, D., De Schamphelaere, M., Baetens, K., and Sonck, B., (2007). The effect of air support on droplet characteristics and spray drift.
- Palmer, K.F., and Williams, D. (1974). Optical properties of water in the near infrared*. JOSA 64, 1107–1110.
- Pergher, G., and Petris, R. (2008). Pesticide Dose Adjustment in Vineyard Spraying and Potential for Dose Reduction. Agric. Eng. Int. CIGR J.
- Pezzi, F., and Rondelli, V. (2000). The Performance of an Air-assisted Sprayer operating in Vines. J. Agric. Eng. Res. 76, 331–340.
- Rella, R., Siciliano, P., Quaranta, F., Primo, T., Valli, L., and Schenetti, L. (2002). Poly[3-(butylthio)thiophene] Langmuir–Blodgett films as selective solid state chemiresistors for nitrogen dioxide. Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 198–200, 829–833.
- Roberts, C., Workman, J.J., and Reeves, J. (2004). Near-infrared spectroscopy in agriculture.
- Russell, P. (2003). Photonic Crystal Fibers. Science 299, 358–362.
- Salyani, M., Zhu, H., Sweeb, R.D., and Pai, N. (2013). Assessment of spray distribution with water-sensitive paper. Agric. Eng. Int. CIGR J. 15, 101–111.
- Searson, D., Willis, M., and Montague, G. (2007). Co-evolution of non-linear PLS model components. J. Chemom. 21, 592–603.
- Sen, S., Muthe, K.P., Joshi, N., Gadkari, S.C., Gupta, S.K., Jagannath, Roy, M., Deshpande, S.K., and Yakhmi, J.V. (2004). Room temperature operating ammonia sensor based on tellurium thin films. Sens. Actuators B Chem. 98, 154–159.
- Tasei, J.N. (1995). Impact des pesticides sur les abeilles et les autres pollinisateurs Le Courrier de l'environnement de l'INRA, Paris : Institut national de la recherche agronomique Délégation permanente à l'environnement, 1996, (29), pp.9–18.
- Touisni, N. (2013). Développement de biocapteurs ampérométriques pour la détermination de l'activité de la transcétolase et pour la détection d'inhibiteurs de cette enzyme. Thèse. Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II.
- Tröndle, J., Ernst, A., Streule, W., Zengerle, R., and Koltay, P. (2010). Non-contact optical sensor to detect free flying droplets in the nanolitre range. Sens. Actuators Phys. 158, 254–262.
- Tsiulyanu, D., Marian, S., Miron, V., and Liess, H.-D. (2001). High sensitive tellurium based NO₂ gas sensor. Sens. Actuators B Chem. 73, 35–39.
- Turner, C.R., and Huntington, K.A. (1970). The use of a water sensitive dye for the detection and assessment of small spray droplets. J. Agric. Eng. Res. 15, 385–387.



Vigreux, C., Barthélémy, E., Bastard, L., Broquin, J.-E., Barillot, M., Ménard, S., Parent, G., and Pradel, A. (2011). Realization of single-mode telluride rib waveguides for mid-IR applications between 10 and 20 μm . *Opt. Lett.* 36, 2922–2924.

Vu Thi, M. (2014). Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz. Thèse. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.

Wang, L., X, Yue, Y, Liu, J, Wang, and H, Wang (2019). An Intelligent Vision Based Sensing Approach for Spraying Droplets Deposition Detection. *Sensors* 2019, 19,933.

Wenga, G. (2013). Mise en oeuvre d'un capteur chimique et biologique à base de nanofils de silicium. Thèse. Université de Rennes 1.

Wilhelm, A.A., Boussard-Plédel, C., Coulombier, Q., Lucas, J., Bureau, B., and Lucas, P. (2007). Development of Far-Infrared-Transmitting Te Based Glasses Suitable for Carbon Dioxide Detection and Space Optics. *Adv. Mater.* 19, 3796–3800.

Wold, S., Esbensen, K., and Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2, 37–52.

Wüsten, J., and Potje-Kamloth, K. (2010). Chalcogenides for thin film NO sensors. *Sens. Actuators B Chem.* 145, 216–224.

Xiang, Q., Gao, Y., Liu, J.Q., Wang, K.Q., Tang, J., Yang, M., Wang, S.P., and Wang, W.L. (2011). Development of Nanomaterials Electrochemical Biosensor and its Applications. *Adv. Mater. Res.* 418–420, 2082–2085.

Yuan, D., Dong, Y., Liu, Y., and Li, T. (2015). Design of a High-Performance Micro Integrated Surface Plasmon Resonance Sensor Based on Silicon-On-Insulator Rib Waveguide Array. *Sensors* 15, 17313–17328.

(2011). Conclusions. In *Pesticides, agriculture et environnement*, (Versailles: Éditions Quæ), pp. 123–131.



CHAPITRE B

Guides d'onde RIB pour qualifier les dépôts de pulvérisation : théorie et simulations



CHAPITRE B.....	39
I. Généralités sur les guides d'ondes.....	41
I.1. Principes d'optique guidée.....	41
I.1.1. Approche géométrique.....	41
I.1.2. Approche ondulatoire.....	44
I.1.3. Approche électromagnétique.....	46
I.2. Les pertes en optique guidée.....	48
I.3. Le champ évanescent.....	49
I.4. Justification du choix des guides d'onde de type RIB.....	51
II. Choix des paramètres opto-géométriques.....	52
II.1. Présentation de l'outil de simulation utilisé.....	52
II.2. Analyse modale : optimisation des paramètres opto-géométriques transverses	53
II.3. Design retenu pour notre étude.....	58
III. Simulation de l'effet du dépôt de gouttelettes.....	59
Références.....	63

I. Généralités sur les guides d'ondes

I.1. Principes d'optique guidée

Dans les paragraphes suivants, nous allons expliquer le principe de fonctionnement des guides d'onde (fibres optiques et guides planaires). Différentes approches vont être abordées : l'approche d'optique géométrique, la théorie ondulatoire et l'approche électromagnétique. Nous expliquerons ensuite ce que sont les pertes en optique guidée, avant d'aborder la notion de champ évanescent.

I.1.1.Approche géométrique

Bien qu'approximative, l'approche d'optique géométrique permet d'expliquer les propriétés de guidage de la lumière se propageant dans un milieu donné. Elle n'est cependant valide que lorsque les dimensions du guide d'onde sont largement supérieures à la longueur d'onde λ considérée.

Dans les fibres optiques, constituées d'un cœur, d'une gaine et éventuellement d'un revêtement de protection, l'indice du cœur n_1 est supérieur à celui de la gaine n_2 (Figure B.1.a).

Dans les guides d'onde planaires, constitués d'une couche dite de cœur, d'indice de



réfraction n_1 , entourée par un substrat d'indice n_2 et par un revêtement supérieur d'indice n_3 , l'indice de la couche de cœur est supérieur à celui des deux milieux environnants ($n_1 > n_2$ et $n_1 > n_3$) (Figure B.1.b).

Le confinement de la lumière dans la direction z est assuré par des réflexions totales successives : à l'interface entre le cœur et la gaine pour les fibres optiques, et aux interfaces couche de cœur/substrat et couche de cœur/revêtement dans le cas des guides d'onde planaires. Dans le cas des guides d'onde planaires. Dans le cas des guides d'onde à saut d'indice, où l'indice du milieu guidant est constant dans toute l'épaisseur, la lumière confinée se propage en effectuant un trajet en forme de « zigzag » au sein de la couche guidante (Figure B.2).

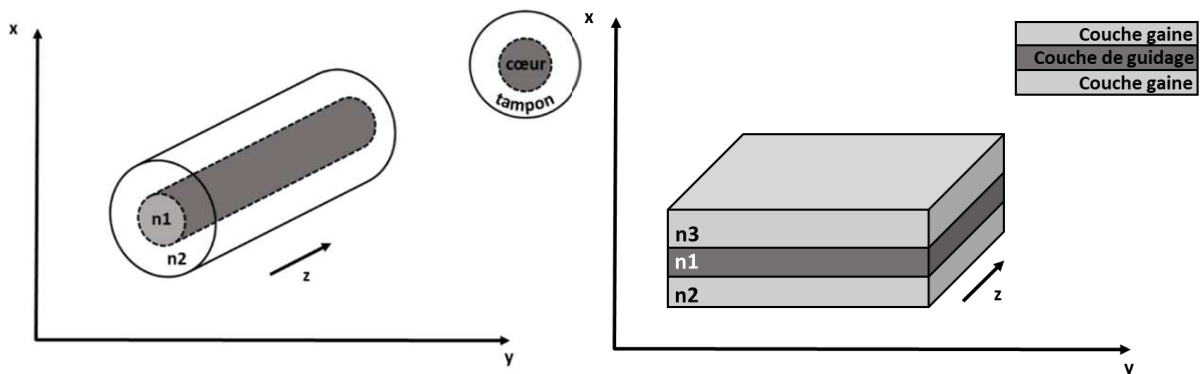


Figure B. 1. a) Schéma d'une fibre optique. b) Schéma d'un guide d'onde planaire.

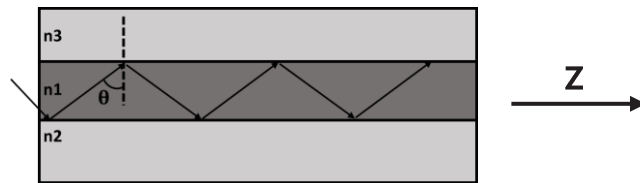


Figure B. 2. Confinement de la lumière au sein du guide planaire.

Ce sont les phénomènes de réflexion et de réfraction aux interfaces entre deux milieux qui déterminent ce trajet. Ces phénomènes sont régis par la loi de Snell-Descartes décrite par l'équation. B.1 :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad \text{Eq.B.1}$$

Cette équation exprime la dépendance entre l'angle incident θ_1 et l'angle de réfraction θ_2 du rayon incident à l'interface de deux milieux d'indices de réfraction respectivement n_1 et n_2 (Figure B.3).

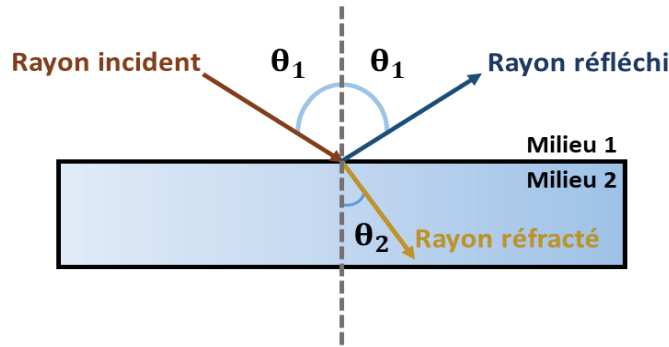


Figure B.3. Phénomènes de réflexion et de réfraction d'un rayon optique incident à l'interface de deux milieux d'indices n_1 et n_2 .

Si l'on applique cela aux guides d'onde planaires tels que décrits dans la Figure B.1.b, on peut définir deux angles critiques pour les interfaces couche de cœur/substrat et couche de cœur/revêtement qui s'écrivent respectivement comme suit :

$$\theta_{c2} = \text{Arc sin} \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \quad \text{et} \quad \theta_{c3} = \text{Arc sin} \left(\frac{n_3}{n_1} \right) \quad \text{Eq.B.2}$$

Si l'angle d'incidence θ est inférieur aux angles θ_{c2} , θ_{c3} , le rayon lumineux incident n'est pas confiné et est réfracté par l'interface cœur/ (substrat, revêtement) et s'échappe de la zone de guidage en traversant la couche de (substrat, revêtement). On appelle ce mode de propagation un mode de radiation. Lorsque l'angle d'incidence est compris entre les angles des couches qui l'enveloppent ($\theta_{c3} < \theta < \theta_{c2}$), le rayon lumineux incident est entièrement réfléchi à l'interface cœur/revêtement puis partiellement réfracté à l'interface cœur/substrat : ces modes observés sont appelés modes de substrat car la lumière s'échappe de la structure de cœur pour aller dans le substrat.

Lorsque θ_{c2} , $\theta_{c3} < \theta < 90^\circ$, on obtient un guidage total de la lumière car elle est réfléchie aux deux interfaces cœur/revêtement et cœur/substrat. La lumière se trouve donc piégée et confinée à l'intérieur de la couche de cœur, et s'y propage selon une direction donnée.

Lorsque ces conditions sont remplies, la lumière se retrouve donc confinée à l'intérieur du guide d'onde et la limite angulaire pour laquelle la lumière est totalement confinée dépend des indices de réfraction de chacune des couches n_1 , n_2 et n_3 . Cela implique l'existence d'une distribution angulaire bornée, dans laquelle la réflexion totale est possible, et qui génère un continuum de rayons candidats à la propagation. Il est à noter que dans le cas des fibres optiques, ce continuum est lié à l'angle « d'acceptance » dont le sinus s'appelle l'ouverture numérique (O. N.). Son expression est donnée par l'équation B.3 :

$$ON = \sqrt{(n_1)^2 - (n_2)^2} \quad \text{Eq.B.3}$$



Où, comme définis sur la Figure B.1.a, n_1 est l'indice du cœur et n_2 l'indice de la gaine, avec $n_1 > n_2$.

Nous avons vu dans ce paragraphe que si les conditions sur l'angle incident θ sont remplies, on a un confinement de la lumière dans le guide d'onde, mais la lumière ne doit pas être considérée que comme une somme de rayons lumineux mais plutôt comme un ensemble d'ondes planes. Une approche ondulatoire est donc nécessaire pour aller plus loin.

I.1.2. Approche ondulatoire

Un rayon lumineux peut être assimilé à une onde plane dont le vecteur $\vec{k}$, caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde. Sa norme en rad.m^{-1} est définie par l'équation B.4 :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \left(\frac{2\pi}{\lambda_0}\right) \cdot n_c = k_0 \cdot n_c \quad \text{Eq.B.4}$$

où λ et λ_0 sont les longueurs d'onde dans le guide et dans le vide, respectivement, où k et k_0 sont les vecteurs d'onde dans le guide et dans le vide, respectivement, et où n_c est l'indice de réfraction du cœur.

Pour que la lumière se propage, l'onde doit satisfaire à une condition d'auto-cohérence. Cela implique qu'après une réflexion totale sur chacune des interfaces cœur/substrat et cœur/revêtement, notées respectivement ϕ_{21} et ϕ_{23} , l'onde résultante et l'onde incidente doivent être en phase. Autrement dit, les interférences doivent être constructives (Figure B.4).

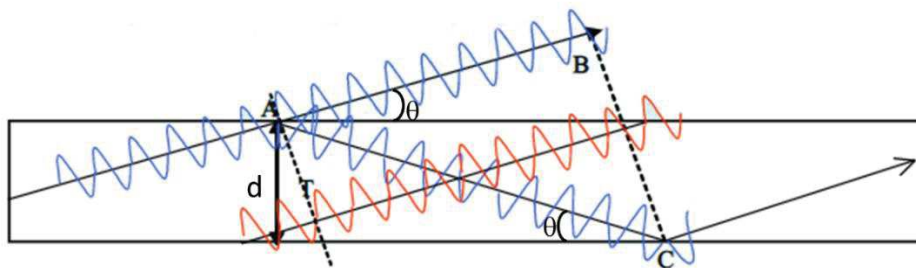


Figure B.4. Ondes en phase après deux réflexions : sur l'interface cœur/revêtement puis sur l'interface cœur/substrat.

La condition d'auto-cohérence peut être définie par la relation :

$$\phi_{21} + \phi_{23} + 2d \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_m = 2\pi m \quad \text{Eq.B.5}$$

où d est l'épaisseur du cœur, m un nombre entier et θ_m l'angle de propagation du mode



m. Cette condition traduit le fait qu'une partie du faisceau (par division du front d'onde), après avoir subi une double réflexion, recouvre l'autre partie et interfère constructivement. Comme l'angle incident est suffisamment faible par rapport à l'angle critique, on peut écrire que $\phi_{21} = \phi_{23} = -\pi$. La condition d'auto-cohérence (Eq. B.5) peut alors être simplifiée :

$$2d \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta_m = 2\pi(m+1) \quad \text{ou} \quad 2dk \sin \theta_m = 2\pi(m+1) \quad \text{Eq.B.6}$$

Cette équation impose une discrétisation des valeurs de θ_m . Ces valeurs correspondent aux différentes valeurs de m et déterminent les modes dits « guidés ». On peut en déduire que plus la valeur de k sera grande, plus il y aura de modes. Les angles θ_m , correspondant à une condition de guidage de la lumière, sont associés à des constantes de propagation β_m . Ces constantes de propagation sont les modules longitudinaux des vecteurs d'onde définis par l'équation :

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_c \sin \theta_m \quad \text{Eq.B.7}$$

V_p est la vitesse de phase du mode guidé m.

On définit alors la notion d'indice effectif : c'est l'indice d'un milieu homogène dans lequel la lumière se déplacerait à la même vitesse de phase que le mode dans le guide selon l'axe z. On obtient alors :

$$n_{eff,m} = \frac{\beta_m}{k_0} = n_c \sin \theta_m \quad \text{Eq.B.8}$$

Lorsque la condition de réflexion totale entre le cœur et le substrat n'est plus vérifiée, il n'y a plus de guidage. La limite de guidage est donc atteinte lorsque l'indice effectif est égal à l'indice du substrat. De la même manière, lorsqu'il n'y a plus réflexion totale entre le cœur et le revêtement, le guidage ne se fait pas : l'indice effectif doit donc être supérieur à l'indice du revêtement. Finalement on doit donc avoir :

$$n_{rev}, n_{sub} < n_{eff,m} < n_c \quad \text{Eq.B.9}$$

où n_{rev} et n_{sub} sont les indices de réfraction du revêtement et du substrat, respectivement. La théorie ondulatoire permet donc d'établir l'équation de dispersion des modes guidés, de calculer les constantes de propagation β_m ainsi que les indices effectifs $n_{eff,m}$ correspondants.

La théorie ondulatoire permet aussi de rendre compte des phénomènes de déphasages induits lors des réflexions aux interfaces cœur/substrat et cœur/revêtement du guide d'onde.

Ces phénomènes sont liés à l'existence de ce que l'on appelle le champ évanescent,



que l'on introduira dans le paragraphe I.3 de ce chapitre.

En revanche, la théorie ondulatoire ne permet pas de remonter aux profils précis des différents modes. En effet, ces derniers sont calculables en scalaire mais de façon moins précise. Les profils des différents modes sont issus des équations de Maxwell : une approche électromagnétique est donc nécessaire.

I.1.3. Approche électromagnétique

L'approche électromagnétique est nécessaire pour étudier le couplage des modes, la polarisation du signal ainsi que les profils des modes. L'onde lumineuse voyage au sein d'un milieu isotrope et peut être décomposée en deux composantes : le champ électrique $\vec{E}$ et le champ magnétique $\vec{H}$, vibrant en phase. Les champs vectoriels sont perpendiculaires entre eux et par rapport à la direction de propagation en tous points ; la propagation du champ électromagnétique selon l'axe de propagation Z est illustrée sur la Figure B.5.

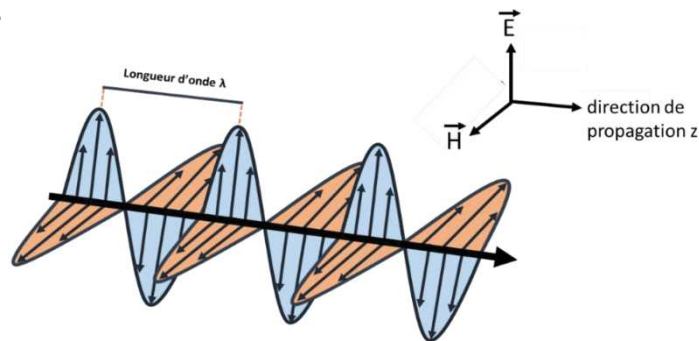


Figure B.5. Propagation du champ électrique et du champ magnétique selon la direction de propagation z.

Les expressions des champs électriques et magnétiques sont régies par les équations de Maxwell. Dans un milieu diélectrique homogène, linéaire, isotrope, sans charge, sans courant et sans perte, elles s'expriment par :

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{d\vec{H}}{dt} \qquad \text{div}\vec{E} = \vec{0} \qquad \text{Eq.B.10}$$

$$\text{rot}\vec{H} = \varepsilon \frac{d\vec{E}}{dt} \qquad \text{div}\vec{H} = \vec{0} \qquad \text{Eq.B.11}$$

Où μ_0 est la perméabilité du vide et ε la permittivité diélectrique du milieu.

En considérant que l'amplitude de l'onde lumineuse est constante dans la direction de propagation z, et que l'on est en régime harmonique, les champs électriques et magnétiques peuvent s'écrire :



$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_t(x, y).e^{i(\omega t - \beta z)} \quad \text{et} \quad \vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}_t(x, y).e^{i(\omega t - \beta z)} \quad \text{Eq.B.12}$$

où β est la constante de propagation, telle qu'introduite dans l'équation Eq.B.7, où ω est la pulsation de l'onde optique, où x et y représentent les coordonnées du plan transverse et où E_t et H_t représentent les composantes des champs électrique et magnétique dans le plan transverse.

Dans un guide d'onde planaire où l'indice varie selon l'axe x et où la propagation de la lumière se fait dans la direction z , le guide est considéré comme infini selon l'axe y . Dans ce cas, la résolution des équations de Maxwell permet de regrouper les solutions en deux polarisations orthogonales :

- les modes transverses électriques TE ($\vec{E}$ est parallèle à l'interface, $E_z = 0$, solution en considérant les composantes E_y , H_x , H_z seulement) ;
- les modes transverses magnétiques TM ($\vec{H}$ est parallèle à l'interface, $H_z = 0$, intervention des composantes H_y , E_x , E_z).

Les modes TE et TM peuvent s'écrire selon les expressions suivantes :

$$\vec{E} = \begin{cases} E_x = 0 \\ E_y = E_y(x)e^{i(\omega t - \beta z)} \\ E_z = 0 \end{cases} \quad \text{et} \quad \vec{H} = \begin{cases} E_x = 0 \\ H_y = H_y(x)e^{i(\omega t - \beta z)} \\ H_z = 0 \end{cases} \quad \text{Eq.B.13}$$

Il est à noter que les faisceaux polarisés rectilignement sont les seuls faisceaux qui conservent leur polarisation lors d'une réflexion totale dans un guide.

Un mode guidé sera donc polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre des deux polarisations TE ou TM. Cela mène aux deux équations :

$$\frac{d^2 E_y(x)}{dx^2} + (k^2 n_i^2 - \beta^2) E_y(x) = 0 \quad \text{Eq.B.14}$$

$$\frac{d^2 H_y(x)}{dx^2} + (k^2 n_i^2 - \beta^2) H_y(x) = 0 \quad \text{Eq.B.15}$$

où $n_i = n_{\text{sub}}$ pour $x < 0$ (dans le substrat) ; $n_i = n_c$ pour $0 \leq x \leq h$ (dans le cœur) et $n_i = n_{\text{rev}}$ pour $x > h$ (dans le revêtement).

La résolution de ces équations B.14 et B.15 doit donc être effectuée dans chacun des trois milieux d'indices n_{sub} , n_c et n_{rev} , la nature des solutions dépendant du signe de $(n_i^2 k^2 - \beta^2)$. En effet, lorsque ce terme est supérieur à zéro, les solutions sont de la forme d'une sinusoïde, mais lorsque ce terme est négatif, les solutions sont de la forme d'une exponentielle décroissante et décrivent un champ évanescent (notion explicitée dans le paragraphe I.3 de ce chapitre) selon la direction x .

Pour un guide d'onde dans lequel se propage un signal de longueur d'onde λ et défini



par les paramètres (d , n_c , n_{sub} et n_{rev}), on distingue deux cas : celui des guides dits monomodes pour lesquels un seul mode est guidé et celui des guides multimodes pour lesquels au contraire plusieurs modes sont guidés. On définit la longueur d'onde de coupure λ_c , comme la limite entre le régime monomode et le régime multimode. Par ailleurs, il existe, pour chaque valeur de m (sauf pour $m=0$ dans un guide symétrique), une valeur d'épaisseur d minimale. On la nomme épaisseur de coupure et on la note d_m . Cette épaisseur correspond à l'épaisseur minimale du guide plan en dessous duquel le mode n'est plus propagé. Pour que l'onde puisse se propager dans un guide, la taille de ce dernier doit être du même ordre de grandeur que la longueur de l'onde.

I.2. Les pertes en optique guidée

Il est important de soulever la question des pertes concernant les guides d'ondes. En effet, la propagation d'un faisceau lumineux dans un guide d'onde est exposée à des pertes optiques de différents types. On peut les classer en deux catégories :

- **Les pertes de couplage (en dB) :** ce sont les pertes générées lors de l'entrée de la lumière dans la couche de cœur du guide mais également lors de sa sortie du guide. Ces pertes apparaissent lorsqu'on essaie de coupler une fibre optique au guide d'onde pour y injecter le faisceau lumineux et lorsqu'on récupère le faisceau à sa sortie. En effet, les profils de mode n'étant pas toujours identiques entre la fibre et le guide, le recouvrement des champs ne se fait pas de façon optimale. L'énergie collectée dépend donc de la dimension et des indices de la fibre par rapport à celle du guide. Elle peut également être atténuée par des réflexions de Fresnel sur les surfaces (facettes) d'entrée et de sortie du guide ainsi que par un désalignement ou des facettes de faible qualité.
- **Les pertes de propagation (en dB.cm⁻¹) :** ces pertes sont liées à la propagation de la lumière dans la couche de cœur. Elles sont principalement dues à des pertes par absorption. Ces pertes par absorption dépendent de la composition chimique du matériau constitutif du guide, mais peuvent également être dues aux impuretés. Les pertes de propagation peuvent également provenir des phénomènes de diffusion de la lumière par des défauts de petite taille (diffusion de Rayleigh) ou par des défauts de tailles importantes (diffusion de Mie). Ces pertes sont d'autant plus importantes que la longueur d'onde de la lumière guidée est courte car elles sont proportionnelles à $1/\lambda^4$ pour la diffusion de Rayleigh et en $1/\lambda$ pour la diffusion de Mie : comme nos travaux sont effectués dans le proche infrarouge, ces phénomènes de diffusion ne seront pas prédominants.

Il est à noter que les pertes optiques peuvent également être générées par le guide



d'onde lui-même. On peut citer par exemple :

- **Les pertes liées à la structure de la couche de cœur** : ces pertes ont lieu lorsque la lumière est mal confinée à cause d'une dissymétrie de l'indice de réfraction et lorsqu'il y a une fuite de la lumière vers le superstrat (revêtement) dues à l'épaisseur de la couche de cœur trop faible.
- **Les pertes liées à la technologie de fabrication des guides** : on peut par exemple avoir des pertes par diffraction à l'interface couche de cœur/revêtement, dues à la rugosité de surface, aux rayures ou à la présence de poussières par exemple, ce qui entraîne une modification des conditions de réflexion et provoque ainsi une diminution de l'intensité du signal.

Dues à l'existence des pertes de propagation et de couplage, l'intensité lumineuse en sortie du guide d'onde est donc moindre par rapport à l'intensité lumineuse injectée.

La diminution, ou atténuation, de la puissance du signal transmis est exprimée par le coefficient d'atténuation α exprimé en (dB.cm⁻¹) pour un guide d'onde de longueur L. Ce coefficient s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{L} 10 \log_{10} \frac{P}{P_0} \quad \text{Eq.B.16}$$

où P est la puissance en entrée et P_0 la puissance en sortie du guide d'onde.

I.3. Le champ évanescent

Nous avons jusqu'à présent concentré l'étude sur l'onde qui se propage à l'intérieur du cœur par des réflexions totales internes à l'interface cœur/gaine pour les fibres optiques et aux interfaces couche de cœur/substrat et couche de cœur/revêtement pour les guides d'onde planaires. Mais il existe une partie de l'onde dans la gaine (dans le cas des fibres) ou dans le substrat et dans le revêtement (dans le cas des guides planaires), qui ne se propage pas selon l'axe X mais uniquement selon l'axe Z et qui reste donc à proximité immédiate des interfaces : c'est l'onde évanescente ou champ évanescent. On peut schématiser ce champ évanescent tel que présenté dans la Figure B.6.

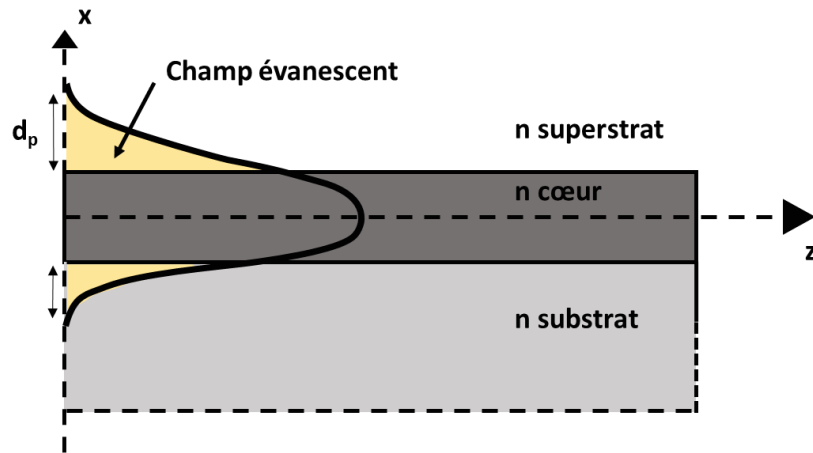


Figure B.6. Illustration du champ évanescent à profondeur de pénétration d_p .

Il est à noter que le champ évanescent reste à proximité de l'interface et donc que sa profondeur de pénétration d_p telle que définie dans la Figure B.1.6 est très petite. Par ailleurs, ce champ a une amplitude qui décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de l'interface, d'où le terme « évanescent » (le terme « évanescent » vient du verbe latin *evanescere* qui signifie « disparaître par degrés »). D'après (Harrick, 1967), la profondeur de pénétration d_p de l'onde évanescente dans le cas des fibres optiques peut s'exprimer selon l'équation B.17 :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_{eff}^2 - n_g^2}} \quad \text{Eq.B.17}$$

où n_{eff} est l'indice effectif du mode, n_g l'indice de la gaine de la fibre, et λ la longueur d'onde. La profondeur de pénétration d_p du champ évanescent dépend donc de plusieurs facteurs, et en particulier des indices de réfraction des milieux considérés. Elle est de l'ordre de la longueur d'onde ; des études antérieures ont montré que cette valeur est suffisante pour être exploitée comme sonde optique (Rahnavardy et al., 1997 ; Monro et al., 1999 ; Densmore et al., 2006 ; Gonzalo Wangüemert-Pérez et al., 2014 ; Chauvin, 2016).

Dans le cas où le revêtement n'est autre que le milieu environnant et lorsque ce milieu environnant est un gaz, celui-ci va pouvoir absorber une partie de l'énergie transmise au travers du guide d'onde, via le champ évanescent. L'intensité lumineuse en sortie du guide d'onde diminuera alors et cette diminution pourra permettre de remonter à la concentration de gaz. Dans le cas de notre étude, nous exploiterons la présence du champ évanescent pour mesurer le dépôt de gouttelettes d'eau déposées à la surface de nos guides d'onde : l'eau devrait en effet absorber une partie de l'onde évanescente, conduisant là aussi à une diminution de l'intensité lumineuse transmise. L'effet du dépôt de gouttes sur le guide sera étudié par simulation dans le paragraphe II.3 de ce chapitre.



I.4. Justification du choix des guides d'onde de type RIB

Dans les guides d'onde planaires tels que présentés dans la Figure B.1.b, le confinement de la lumière n'est effectué que selon la dimension verticale et non pas horizontale. Pour diriger la propagation lumineuse selon une seule direction, il est nécessaire de confiner l'onde dans les deux directions du plan transverse. Ce confinement est alors réalisé en ajoutant une barrière d'indice selon la direction horizontale transverse. Différentes géométries sont alors possibles. Dans la Figure B.7, sont présentés trois types de structures de guides d'onde dits 3D (2 dimensions de confinement et 1 de propagation). Il est à noter que cette liste de structures n'est pas exhaustive : en particulier, nous avons fait le choix de présenter des structures sans revêtement. En effet, l'objectif de ce travail étant d'exploiter le champ évanescent pour interagir avec le milieu extérieur, les structures où la couche de cœur est directement en contact avec le milieu environnant s'imposent à nous.

Dans la structure de gauche sur la Figure B.7, le guide dit « ruban » est partiellement enterré dans le substrat, dans la structure du centre, la couche de cœur est gravée sur toute son épaisseur, tandis que dans la structure de droite, elle est partiellement gravée : on parle dans ce dernier cas d'un guide d'onde RIB.

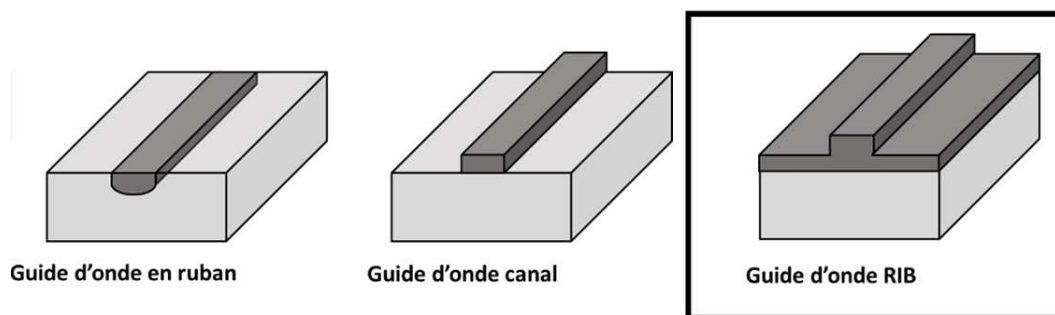


Figure B. 7. Illustration de quelques guides d'onde planaires 3D.

Il est à noter que les guides d'onde rubans sont essentiellement obtenus par modification locale de la couche par implantation ionique (Webb and Townsend, 1976 ; Vincent, 2003), échange d'ions (Geoffray, 2015) ou écriture laser (Davis et al., 1996 ; Lapointe, 2017), tandis que les guides d'onde canaux et RIB sont obtenus par dépôt de couche, photolithographie et gravure. Les premiers sont donc principalement des guides d'onde à gradient d'indice (pour les méthodes d'échange et d'implantation, les plus courantes) tandis que les autres sont des guides d'onde à saut d'indice.

Les guides d'onde RIB sont bien présent en littérature. On peut citer des travaux assez anciens comme ceux de (Soref et al., 1991) qui ont étudié des guides d'ondes RIB monomodes en technologie silicium ou encore ceux de (Petermann et al., 1976) qui ont montré que les guides d'onde RIB à grande section transversale pouvaient guider la lumière de façon monomode.



De nos jours, afin de profiter des infrastructures technologiques de la microélectronique et développer des puces monolithiques électronique/photonique, des plateformes de fabrication de guides en technologie Silicium On Insulator (SOI) ont été développées. Dans ces technologies à base de semi-conducteurs, les fortes différences d'indices requièrent, pour obtenir un guidage monomode, d'aller : (i) vers des structures compactes types nano-guides (quelques centaines de nanomètres de côté) dont les pertes de propagation (sensibles à la qualité de gravure) et de couplage sont relativement élevées ou (ii) vers des structures RIB qui permettent de concevoir des sections de guide plus large (quelques microns) et sont donc moins sensibles aux pertes. Ce type de structures gagne donc en popularité.

Les premiers guides d'onde RIB monomodes opérant à la longueur d'onde des télécommunications ($1,55 \mu\text{m}$) ont été fabriqués dans les années 2000. Ils ont ensuite fait l'objet de nombreux travaux. On peut citer par exemple ceux de (Xia et al., 2004), (Müllner and Hainberger, 2006) ainsi que ceux de (Navalakhe et al., 2008) ou encore de (Zamhari et al., 2014).

L'équipe « Chalcogénures et Verres » de l'institut Charles Gerhardt a elle aussi porté son choix sur les structures RIB depuis plusieurs années (Vigreux et al., 2011 ; Vu Thi, 2014), avec pour objectif de réaliser des micro-capteurs de gaz.

II. Choix des paramètres opto-géométriques

II.1. Présentation de l'outil de simulation utilisé

Afin de définir les paramètres opto-géométriques (dimensions et indices optiques) optimaux pour nos guides d'onde RIB (mais également afin d'étudier l'impact du dépôt de gouttelettes – voir paragraphe III de ce chapitre), des simulations ont été réalisées à l'aide de la suite logicielle commerciale RSoft de Synopsys, notamment avec les modules FemSim et BeamProp.

L'analyse modale est réalisée par FemSim. Ce module permet de résoudre dans le plan transverse l'équation d'onde issue des équations de Maxwell grâce à une technique de discrétisation fondée sur les éléments finis. Il fournit par ailleurs les solutions modales : profil de champ de mode et indice effectif associé.

Le module BeamProp (Beam Propagation Method ou BPM) utilise l'approximation parabolique ou paraxiale de l'équation de Helmholtz temporelle. Le logiciel utilise une méthode de calcul basée sur la discrétisation du champ transverse par différences finies, appliquée à l'équation de Helmholtz modifiée (BPM-FD).

L'algorithme nécessite un champ transverse en entrée ainsi que la répartition d'indices dans l'espace. Les paramètres numériques de simulation sont principalement les limites du domaine de calcul spatial et les pas de discrétisation transverse et longitudinal.

Un grand domaine permet de limiter les artefacts de réflexion en bord de fenêtre de



calcul. Les pas transverses doivent être de l'ordre du dixième de la longueur d'onde alors que le pas longitudinal peut être plus grossier, de l'ordre de la longueur d'onde. Le rapport entre pas transverse et longitudinal est critique lors d'instabilités et de divergences de l'algorithme. Evidemment, le temps et la mémoire nécessaires au calcul augmentent avec le nombre de points.

L'approximation de la méthode est valide pour des cas de faible différence d'indices entre la couche guidante et son environnement ainsi que pour une propagation de champ suivant l'axe de propagation. Des approximants de Padé sont souvent associés à cette méthode pour des approximations précises de la propagation de Helmholtz (Hadley, 1992). Il est à noter que le cas de guides d'onde bénéficie d'une paraxialité naturelle pour les modes d'ordre faible.

Dans notre cas, la dissymétrie de la structure transverse nous force à utiliser un algorithme semi-vectoriel 3D, ce qui complexifie le calcul.

Dans le cas de calculs divergents, un paramètre de schéma de calcul (compris entre 0 et 1) permet de modifier l'équilibre entre la valeur du champ connu en z et celle calculée en $z+\Delta z$; sa valeur de base (0,5) peut être augmentée afin de permettre à l'algorithme de converger mais cela induit des pertes artificielles à corriger.

En guise de remarque, la méthode BPM est largement utilisée pour simuler la propagation électromagnétique dans des guides d'onde optiques et des circuits photoniques intégrés utilisant le mécanisme de guidage, comme les dispositifs à guide d'ondes multimodes (Ilic et al., 1994 et 1997), les coupleurs en Y (Hu et al., 1997), les dispositifs d'interférence multimodes, (Levy et al., 1997 et 1999 ; Pathak et al., 2013), ou encore les coupleurs en étoiles (Ilic et al., 1994).

II.2. Analyse modale : optimisation des paramètres opto-géométriques transverses

Dans notre étude, nous allons nous limiter à une structure de guide d'onde rectiligne qui est la sonde de notre capteur. Dans un premier temps, nous allons chercher les paramètres opto-géométriques permettant un confinement monomode du signal. En effet, la propagation monomode présente un profil transverse de forme constante lors de la propagation ; ainsi la proportion de champ évanescent est constante selon la position longitudinale sur le guide.

Le guidage monomode permettra donc par exemple d'être insensible à la position longitudinale de la goutte pour un guide idéal sans perte recouvert d'une seule goutte. Lors des études de propagation, le champ du mode fondamental sera injecté à l'entrée du guide.

Le procédé de fabrication étant basé sur la gravure d'une couche après



photolithographie, la répartition d'indice est dite à saut d'indice. Le dépôt des couches chalcogénures Ge-Se-Te étant réalisé sur Silicium dont l'indice de réfraction est plus élevé, une couche d'isolation optique bas indice est nécessaire entre le substrat mécanique et la couche guidante afin de permettre la réflexion totale interne. Pour une couche d'isolation (ou tampon) suffisamment épaisse, le champ de mode est quasi nul au niveau du substrat mécanique et celui-ci n'est donc pas modélisé dans le calcul. La différence d'indices Δn entre la couche guidante et la couche tampon a été choisie à 0,1. Ce choix permet de relâcher les contraintes technologiques sur la reproductibilité des indices. Les indices sont relativement bas pour les matériaux choisis : 2,55 pour la couche tampon et 2,65 pour la couche guidante (à la longueur d'onde $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$). Ce choix permet de limiter les réflexions de Fresnel sur les facettes d'entrée/sortie du guide et donc les pertes de couplage. Pour limiter encore plus ces pertes, le profil de champ de mode du guide doit être comparable en forme et en taille au profil de champ de mode de la fibre optique d'injection.

Dans une structure à forte différence d'indices comme la nôtre, il faut limiter le confinement pour obtenir un profil de champ de mode de la taille de celui supporté par une fibre optique.

Ainsi, la couche guidante n'est pas gravée sur toute sa profondeur et le confinement horizontal est diminué par la présence d'un guide plan sur le bas du cœur du guide. Par ailleurs, il est à noter qu'il a été choisi de réaliser des guides RIB avec des flancs inclinés ($\theta = 60^\circ$ environ sur la Figure B.8.a), de sorte à être en mesure de recouvrir ultérieurement certaines zones des composants : en effet, autant il est nécessaire d'avoir des zones en contact direct avec le milieu extérieur, autant certaines zones pourront nécessiter d'être protégées (dans le cas d'un interféromètre par exemple, un des bras servant de référence devra être recouvert d'un superstrat).

Ces considérations ont imposé la forme transverse du guide d'onde comme illustré sur la Figure B.8.a. Il nous reste à optimiser les 3 paramètres géométriques du guide RIB : épaisseur de la couche de cœur H_c , profondeur de gravure h et largeur du RIB à la base W .

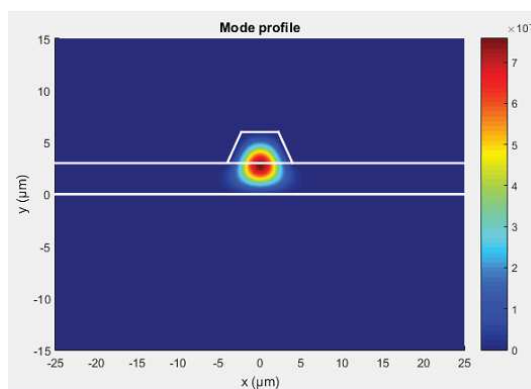
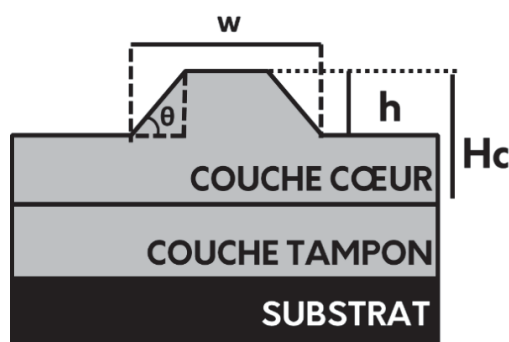


Figure B. 8. a) Structure RIB étudié. b) Profil de champ du mode fondamental.

L'analyse modale nous a permis dans un premier temps d'isoler les triplets W , H_c , h



compatibles avec un confinement monomode (tel qu'illustré sur la Figure B.8.b). Ces triplets sont présentés sur la Figure B.9.a.

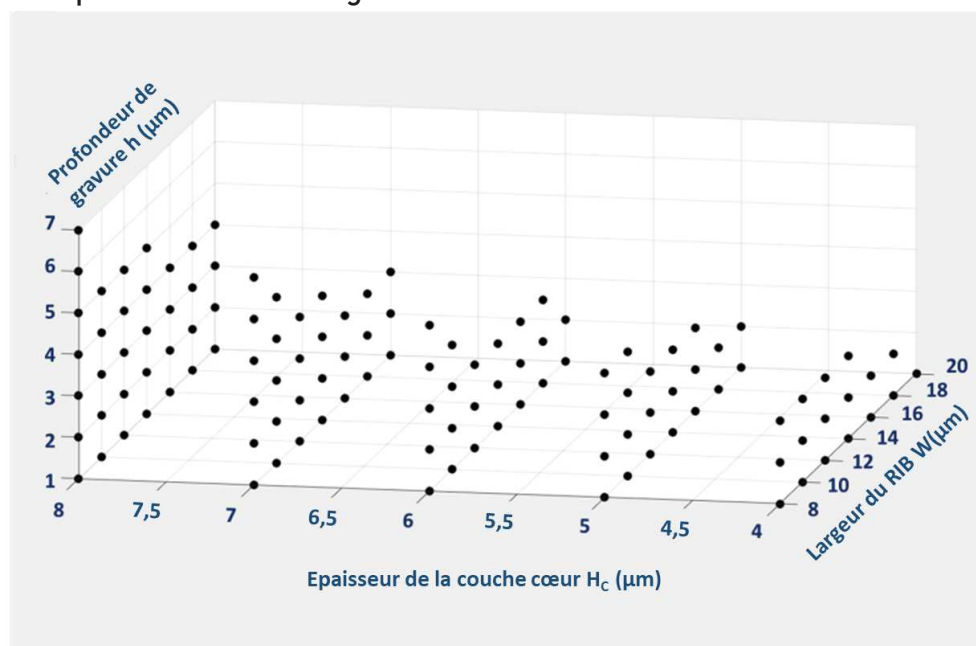


Figure B.9.a) Ensemble des triplets (W , H_c , h) permettant d'obtenir une propagation monomode (points noirs), les axes correspondant à chacun des trois paramètres géométriques du design.

Pour chacune des structures, la proportion d'intensité du champ évanescents a ensuite été calculée à partir du profil de champ. Sur la Figure B.9.b, un gradient de couleurs a été appliqué permettant de visualiser la valeur du champ évanescents obtenue.

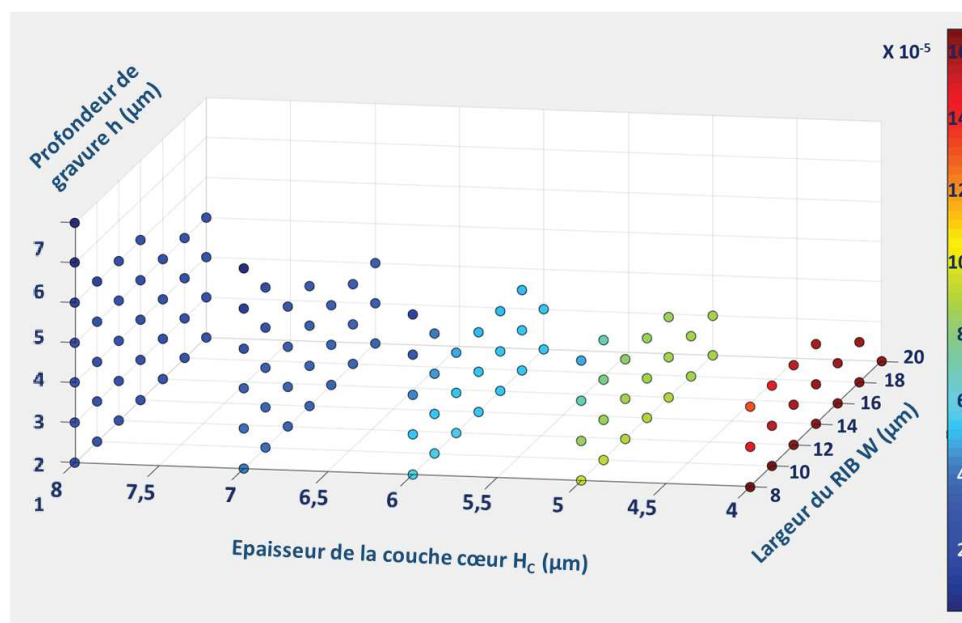


Figure B.9.b) Valeurs de l'intensité du champ évanescents pour toutes les structures RIB monomodes de la Figure B.8.b : des plus faibles (en bleu) jusqu'aux plus importantes (en rouge).



Sur la Figure B.9.b, on perçoit l'effet de l'épaisseur de la couche de cœur sur la valeur du champ évanescent. En effet on remarque que plus sa valeur est faible, plus le champ évanescent est important. Cela peut s'expliquer par le fait que le mode est moins bien guidé verticalement car la taille du guide diminue. Lorsque la profondeur de gravure est trop élevée, le confinement latéral augmente et donc le champ évanescent diminue. Comme un champ évanescent suffisamment important est nécessaire pour détecter des gouttes de faible volume, nous avons décidé de ne retenir que les structures pour lesquelles l'intensité du champ évanescent est supérieure à $3 \cdot 10^{-5}$. Les structures ne correspondant pas à ce critère une fois écartées, les structures restantes sont regroupées sur la Figure B.9.c suivante :

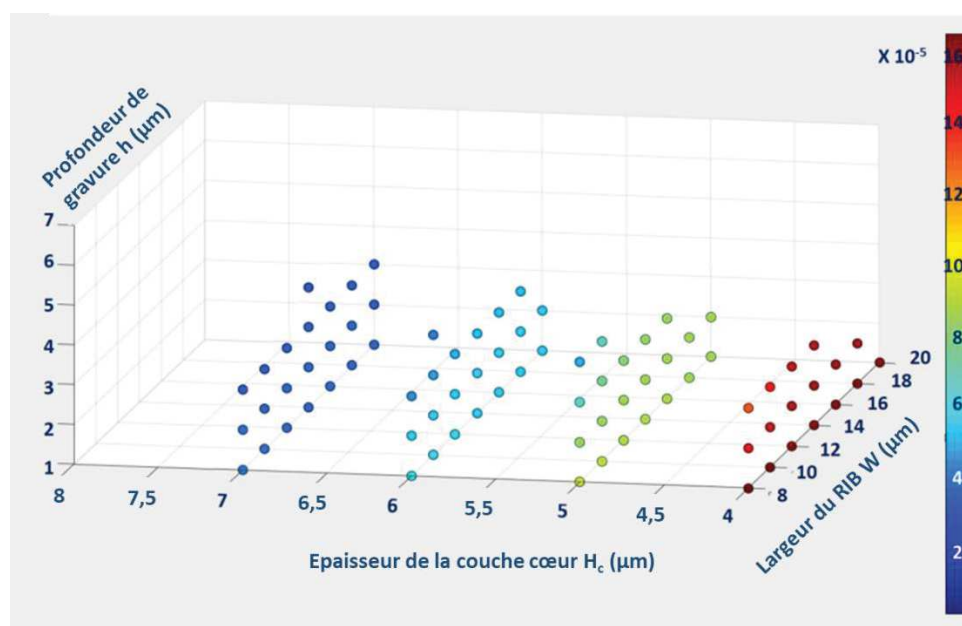


Figure B.9.c) Ensemble des designs offrant une propagation monomode et caractérisées par un champ évanescent supérieur à $3 \cdot 10^{-5}$.

Après ce second filtrage des designs simulés, un paramètre tout aussi essentiel a enrichi nos critères de sélection : il s'agit de l'efficacité de couplage de la lumière depuis la fibre vers le guide. Nous n'avons gardé que les structures ayant un couplage efficace à plus de 60 % : elles sont représentées sur la Figure B.9.d.

Pour finir, un dernier critère a été imposé : nous n'avons retenu que les designs de guide d'onde ayant un rapport épaisseur de couche de cœur sur profondeur de gravure $\frac{h}{H_c}$ supérieur à 0,5. Le but de ce critère est de limiter le couplage depuis la fibre optique vers les modes du guide plan ou les modes à fuites de la structure complète.

En effet, notre banc de mesure utilise une injection par couplage bout à bout de la fibre vers le guide sans système de lentille.



Finalement, il ne reste ainsi que quatre designs répondant à tous les critères que nous avons fixés : ils sont répertoriés sur la Figure B.9.e.

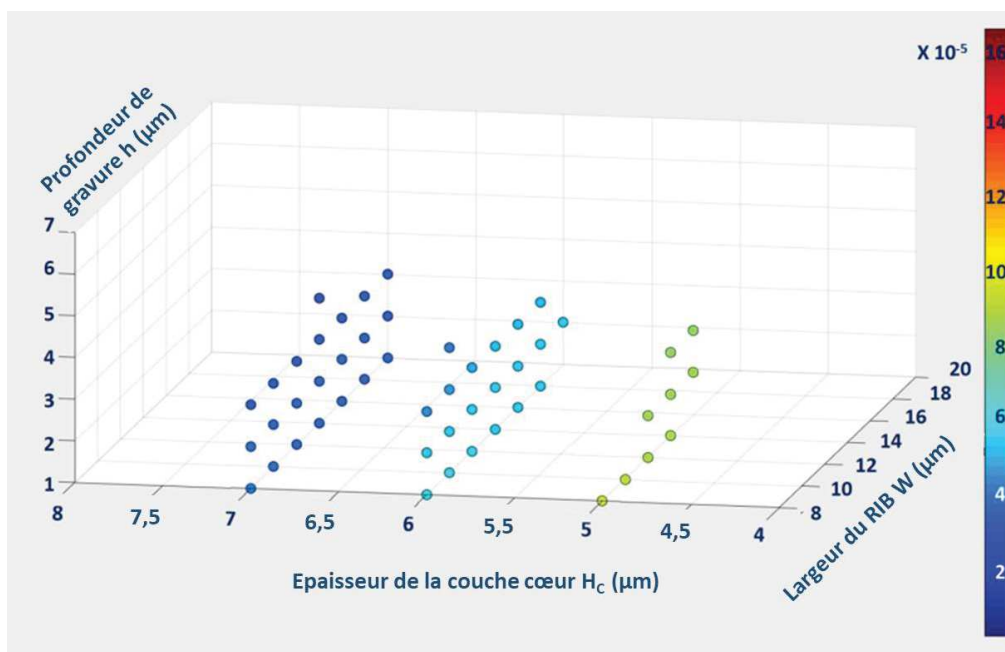


Figure B.9.d) Ensemble des designs offrant une propagation monomode, caractérisées par un champ évanescent supérieur à $3 \cdot 10^{-5}$ et offrant une efficacité de couplage supérieure à 60 %.

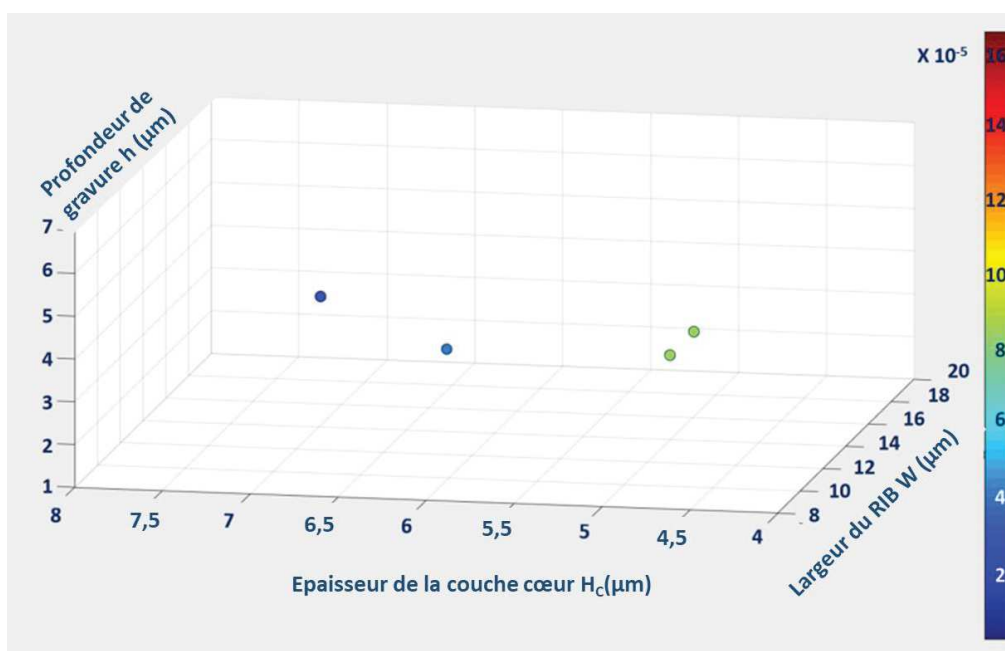


Figure B.9.e) Designs à propagation monomode, avec un champ évanescent supérieur à $3 \cdot 10^{-5}$, offrant une efficacité de couplage supérieure à 60 % et pour lesquels $h/H_c > 0,5$.



II.3. Design retenu pour notre étude

Les simulations effectuées ont permis de déterminer quatre structures RIB avec des paramètres géométriques différents, qui répondent aux différents critères fixés : guidage monomode de la lumière, champ évanescent suffisamment important, et couplage efficace de la lumière en entrée de guide.

Nous avons décidé de concentrer toute notre étude sur une seule de ces quatre structures RIB, celle dont les paramètres sont les suivants : épaisseur de la couche cœur $H_c = 6 \mu\text{m}$ et profondeur de gravure $h = 4 \mu\text{m}$. Cette structure répond aux critères si la largeur du guide est $W = 10 \mu\text{m}$. Pour ce qui concerne la couche tampon, nous avons fixé son épaisseur à $H_T = 6 \mu\text{m}$, comme pour la couche de cœur. Une épaisseur suffisamment élevée a été choisie afin que cette couche tampon puisse jouer le rôle d'isolant optique par rapport au substrat de silicium qui a un indice plus élevé que nos matériaux. L'épaisseur minimale est celle au-delà de laquelle l'indice effectif du mode est stable en fonction de H_T .

En fixant l'épaisseur de la couche de cœur H_c à $6 \mu\text{m}$, nous avons en réalité fait un compromis. En effet, la Figure B.9.b a montré que plus la valeur H_c était faible, plus le champ évanescent de l'onde guidée était important (puisqu'il se positionne vers la partie supérieure du guide d'onde) ; mais la Figure B.9.c a montré qu'à l'inverse plus la valeur H_c était élevée, plus cela limiterait les pertes d'injection de la source laser issue de la fibre SMF-28 de longueur d'onde $1,55 \mu\text{m}$, en réduisant la discordance du mode du guide. Pour ce qui est du choix de la profondeur de gravure, nous avons là aussi fait un compromis. En effet, plus la profondeur de gravure h est importante, plus le mode de propagation est confiné au sein du guide d'onde, et donc moins le champ évanescent est grand. En revanche, plus la profondeur de gravure h est faible, plus le couplage est difficile, et plus les risques d'exciter le mode plan sont importants. Nous avons alors opté pour une valeur de h légèrement supérieure à la moitié de la hauteur H_c : $h = 4 \mu\text{m}$ pour $H_c = 6 \mu\text{m}$ (Figure B.10).

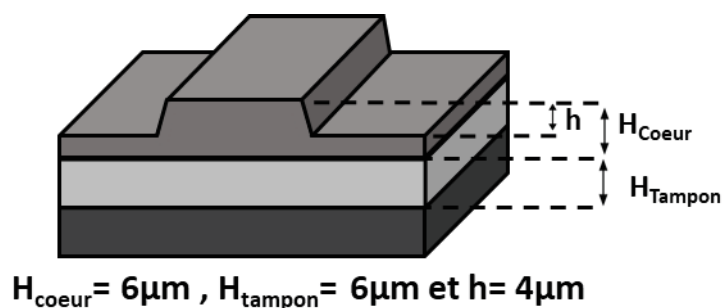


Figure B.10. Design du guide d'onde RIB retenu.



III. Simulation de l'effet du dépôt de gouttelettes

Afin de caractériser l'efficacité du guide d'onde RIB retenu en tant que sonde, nous avons simulé l'effet du dépôt de gouttelettes d'eau déposées à la surface du guide sur l'intensité de la lumière en sortie de guide. Pour cette étude, nous avons utilisé le module BPM – Beamprop du logiciel RSoft.

Pour les calculs, le coefficient d'absorption de l'eau a été fixé à 50 cm^{-1} , valeur obtenue grâce aux données de la littérature concernant l'absorption de l'eau à $1,55 \mu\text{m}$ (König, 2000).

Pour les simulations, nous avons considéré qu'une goutte d'eau déposée à la surface du guide allait adopter la forme d'une demi-sphère. En effet, des mesures de l'angle de contact d'une goutte sur nos couches chalcogénures ont montré qu'il avoisinait les 90° .

Différents volumes de gouttelettes ont été envisagés : 2, 4, 6, 8 et $10 \mu\text{l}$, correspondant à des rayons de demi-sphère d'environ 0,98 ; 1,24 ; 1,42 ; 1,56 et 1,68 mm, respectivement.

Afin d'évaluer l'absorption de la lumière par l'eau, une résolution 3D (Figure B.11) a été nécessaire pour prendre en compte le chevauchement entre le champ évanescent et la goutte déposée sur le guide. Pour évaluer l'atténuation due au paramètre de schéma de calcul ($> 0,5$, utilisé pour supprimer la divergence de la simulation) une zone sans goutte a été placée en début de guide. Pendant l'analyse de puissance du mode durant la propagation, les courbes de puissance en fonction de la distance de propagation ont été corrigées en utilisant une régression exponentielle dans la région sans perte pour extraire les pertes dues à la goutte d'eau uniquement.

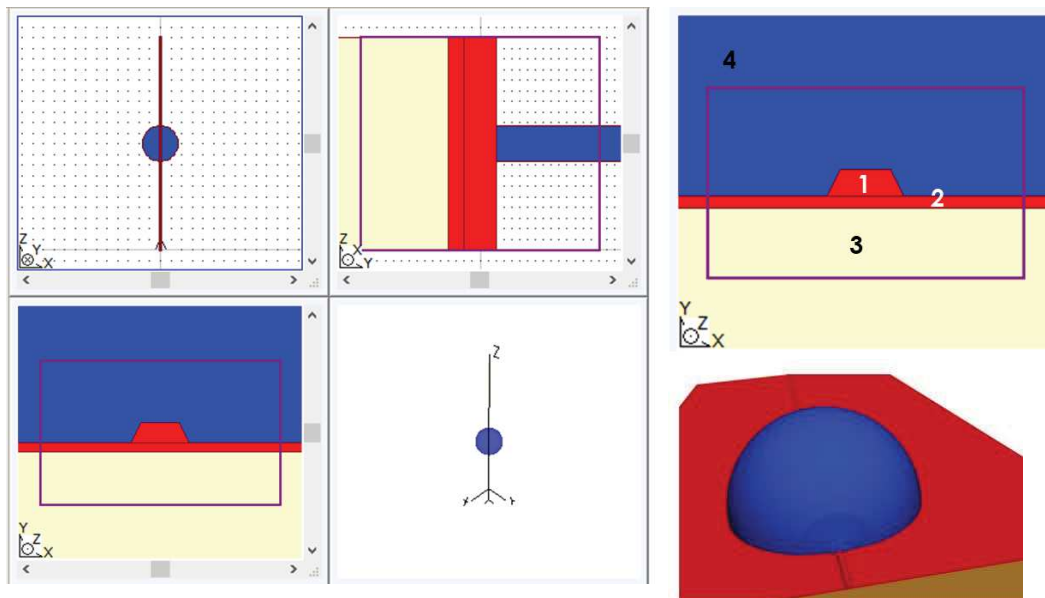


Figure B.11. Modélisation sous logiciel Rsoft d'un guide d'onde RIB avec la présence d'une goutte au centre. Sur le schéma en haut à droite, 1 correspond au cœur, 2 correspond au guide plan, 3 correspond à la couche tampon, et 4 à la goutte).



Comme le montrent les points orange sur la Figure B.12, l'intensité lumineuse relative (rapportée à l'intensité sans dépôt de goutte) en sortie de guide diminue quel que soit le volume de la goutte déposée et confirme ainsi le fait que l'eau absorbe bien une partie de la lumière guidée, via l'onde évanescente.

De plus, on peut voir que la diminution de l'intensité du signal de sortie est d'autant plus grande que le volume de la gouttelette est important.

Ceci est expliqué par le fait que plus le volume de la goutte est important, plus la surface de guide couverte par la goutte est grande : la surface d'interaction avec le champ évanescent est donc de plus en plus importante.

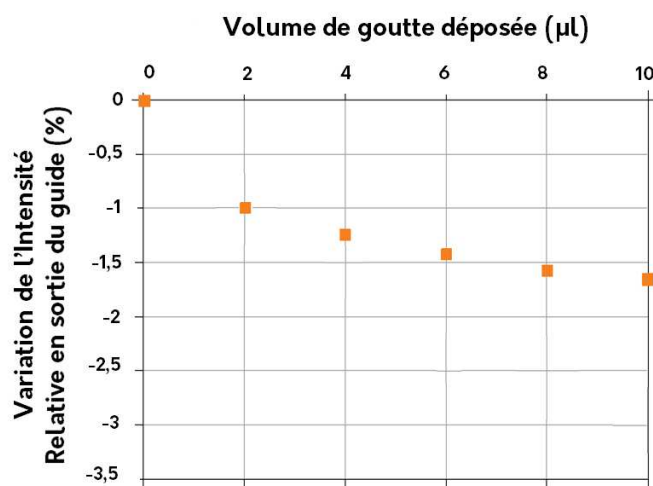


Figure B.12. Variations de l'intensité relative en sortie du guide en fonction du volume de goutte d'eau déposée.

Pour ces simulations, les gouttelettes ont été systématiquement placées au centre du guide étudié. Dans la seconde simulation, nous nous sommes intéressés à l'influence de la position de la goutte sur la réponse du guide. Les guides ont été segmentés en trois zones de dépôt de gouttes : l'une à proximité de la zone d'injection (Z_1), la seconde à mi-chemin du parcours optique (Longueur du guide/2) (Z_2) et la troisième au bord de la sortie du guide d'onde (Z_3), tel qu'illustré sur la Figure B.13.a suivante :

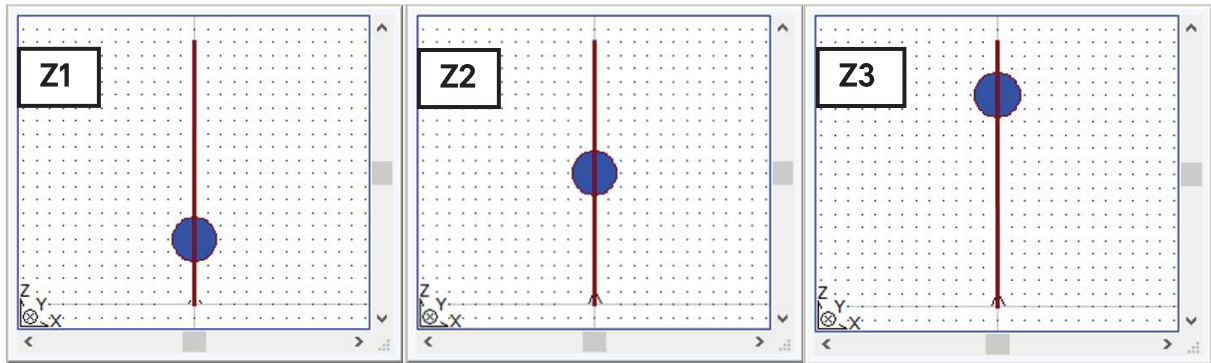


Figure B.13.a) Représentation des trois positions de dépôt d'une goutte de $2,5\mu\text{L}$ à la surface du guide d'onde : près de la zone d'injection de la lumière (Z1), au milieu (Z2) et près de la sortie du guide d'onde (Z3).

Après avoir conduit les trois tests de dépôt de gouttes avec les trois volumes ($2,5\mu\text{L}/5\mu\text{L}/10\mu\text{L}$) sur les positions Z1, Z2 et Z3 on obtient la variation d'intensité relative représentée dans le graphique (Figure B.13.b) suivant :

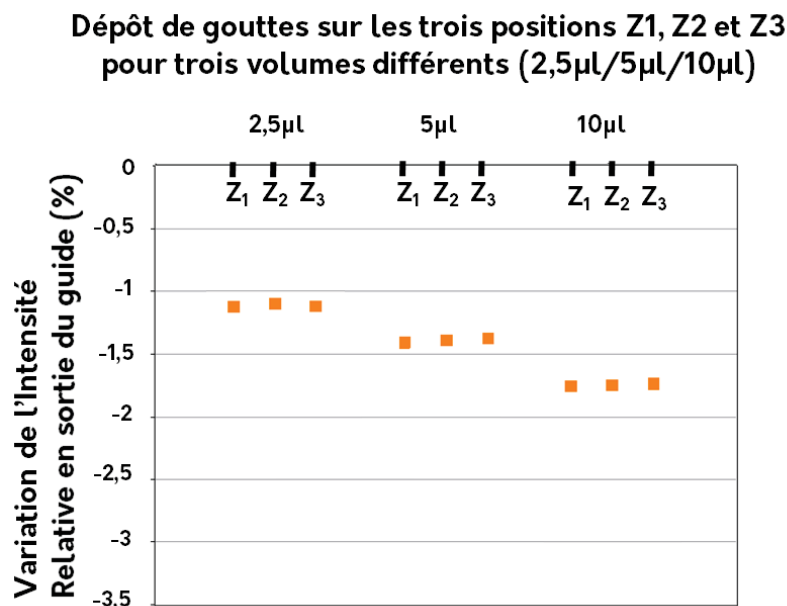


Figure B.13. b) Variations de l'intensité relative en sortie du guide en fonction de la position de la goutte d'eau déposée près de la zone d'injection, au centre et en fin de guide d'onde, et ce pour trois volumes différents : $2,5\mu\text{L}$; $5\mu\text{L}$ et $10\mu\text{L}$.

Tout d'abord on retrouve que plus le volume de la goutte est grand, plus la variation d'intensité en sortie est importante. En revanche, on constate que la position de la goutte en surface du guide n'a pas d'influence sur la variation d'intensité relative en sortie.

Pour finir, une dernière étude consistant à cumuler des dépôts de gouttelettes de $2,5\mu\text{L}$ a été menée. Les résultats des simulations sont présentés sur la Figure B.14.



On observe que la diminution de l'intensité relative en sortie est d'autant plus importante que le nombre de gouttelettes déposées est important.

Ce résultat conforte la première expérience où la diminution de l'intensité était d'autant plus grande que le volume de la goutte déposée était important.

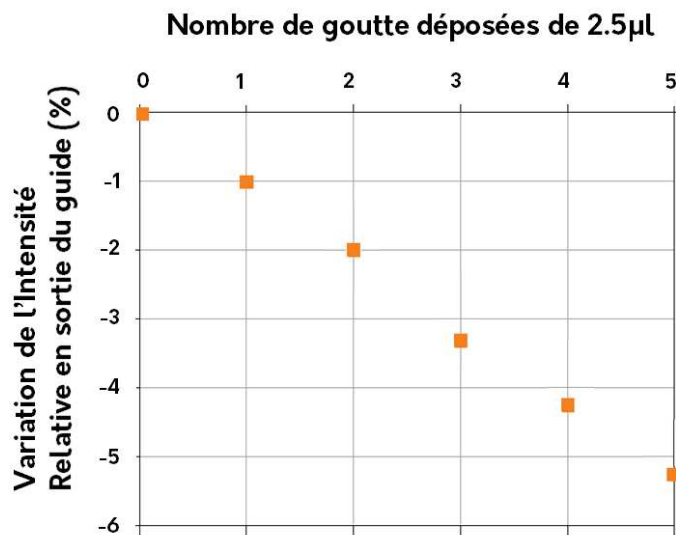


Figure B.14. Variations de l'intensité relative en sortie du guide en fonction du nombre de gouttelettes déposées successivement.

En conclusion de ce chapitre B, les paramètres opto-géométriques des guides d'onde RIB ont été optimisés de sorte à obtenir un guidage monomode, à avoir un champ évanescent suffisant pour espérer obtenir une interaction avec le milieu extérieur et à faciliter le couplage avec une fibre optique. Les guides d'onde RIB dont le design a ainsi été défini ont ensuite été éprouvés quant à leur réponse vis-à-vis du dépôt de gouttelettes à leur surface. Les résultats des simulations ont encouragé la poursuite de ce travail : en effet, ils montrent que l'intensité lumineuse en sortie de guide est bien modifiée par suite du dépôt des gouttes, que cette modification est indépendante de la position de la goutte mais qu'elle est d'autant plus importante que le volume ou le nombre de gouttes est important.

Les chapitres C et D suivants portent sur la fabrication (selon le design retenu grâce à la simulation) et la caractérisation des guides d'onde RIB, et sur l'étude expérimentale de la réponse des guides vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau.



Références

- Chauvin, D. (2016). Realization of an optofluidic evanescent field sensor based on polymer microring resonators for ultrasensitive detection of high toxicity (bio)chemicals species. Thèse, Université Paris-Saclay.
- Davis, K.M., Miura, K., Sugimoto, N., and Hirao, K. (1996). Writing waveguides in glass with a femtosecond laser. *Opt. Lett.* 21, 1729–1731.
- Densmore, A., Post, E., Xu, D.-X., Waldron, P., Janz, S., Cheben, P., Lapointe, J., Delage, A., Lamontagne, B., and Schmid, J.H. (2006). A Silicon-on-Insulator Photonic Wire Based Evanescent Field Sensor. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 18, 2520–2522.
- Geoffray, F. (2015). Étude et réalisation par échange d'ions sur verre de guides d'onde à fort confinement pour des applications non-linéaires. Thèse, Université Grenoble Alpes.
- Gonzalo Wangüemert-Pérez, J., Cheben, P., Ortega-Moñux, A., Alonso-Ramos, C., Pérez-Galacho, D., Halir, R., Molina-Fernández, I., Xu, D.-X., and Schmid, J.H. (2014). Evanescent field waveguide sensing with subwavelength grating structures in silicon-on-insulator. *Opt. Lett.* 39, 4442.
- Hadley, G.R. (1992). Multistep method for wide-angle beam propagation. *Opt. Lett.* 17, 1743–1745.
- Harrick, N.J. (1967). *Internal reflection spectroscopy* (Wiley, New York, 1967), second printing (Harrick, Ossining, 1979).
- Hu, M.H., Huang, J.Z., Scarmozzino, R., Levy, M., and Osgood, R.M. (1997). A low-loss and compact waveguide Y-branch using refractive-index tapering. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 9, 203–205.
- Ilic, I., Scarmozzino, R., Osgood, R.M., Yardley, J.T., Beeson, K.W., and McFarland, M.J. (1994). Modeling multimode-input star couplers in polymers. *J. Light. Technol.* 12, 996–1003.
- Ilic, I., Scarmozzino, R., Richard M. OSGOOD, J., T.yardley, J., Beeson, K.W., McFARLAND, M.J., and Stengel, K.M.T. (1997). Photopatterned Polymer Multimode 8 Star Couplers: Comparative Design Methodologies and Device Measurements. *IEICE Trans. Commun.* E80–B, 135–144.
- König, K. (2000). Multiphoton microscopy in life sciences. *J. Microsc.* 200, 83–104.
- Lapointe, J. (2017). Fonctionnalisation des écrans de téléphones mobiles: des premiers dispositifs invisibles à l'amélioration de l'écriture par laser. Thèse, École Polytechnique de Montréal.
- Levy, D.S., Li, Y.M., Scarmozzino, R., and Osgood, R.M. (1997). A multimode interference-based variable power splitter in GaAs-AlGaAs. *IEEE Photonics Technol. Lett.* 9, 1373–1375.
- Monro, T.M., Richardson, D.J., and Bennett, P.J. (1999). Developing holey fibres for evanescent field devices. *Electron. Lett.* 35, 1188.



Müllner, P., and Hainberger, R. (2006). Single-mode criterion for rib waveguides with small cross sections. In *Physics and Simulation of Optoelectronic Devices XIV*, (International Society for Optics and Photonics), p. 61152E.

Navalakhe, R., Dasgupta, N., and Das, B.K. (2008). Fabrication and characterization of single-mode optical waveguide in silicon-on-insulator. In *Proc. Photonics-2008: International Conference on Fiber Optics and Photonics*, pp. 13–17.

Pathak, S., Thourhout, D.V., and Bogaerts, W. (2013). Design trade-offs for silicon-on-insulator-based AWGs for (de)multiplexer applications. *Opt. Lett.* 38, 2961–2964.

Petermann, K., And K, P. (1976). Properties of optical Rib-guides with large cross-section. *Prop. opt. Rib-guide. Archiv fur Elektronik und Ubertragungstechnik (Germany)*, vol. 30, pp. 139-140.

Rahnavardy, K., Arya, V., Wang, A., and Weiss, J.M. (1997). Investigation and application of the frustrated-total-internal-reflection phenomenon in optical fibers. *Appl. Opt.* 36, 2183.

Soref, R.A., Schmidtchen, J., and Petermann, K. (1991). Large single-mode rib waveguides in GeSi-Si and Si-on-SiO₂/sub 2/. *IEEE J. Quantum Electron.* 27, 1971–1974.

Vu Thi, M. (2014). Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz. Thèse, Université Montpellier II.

Vigreux, C., Barthélémy, E., Bastard, L., Broquin, J.-E., Barillot, M., Ménard, S., Parent, G., and Pradel, A. (2011). Realization of single-mode telluride rib waveguides for mid-IR applications between 10 and 20 μm . *Opt. Lett.* 36, 2922–2924.

Vincent, B. (2003). Conversion de fréquences dans des guides d'ondes fabriqués par implantation ionique dans des structures périodiquement polarisées de LiNbO₃". Thèse, Université Paul Verlaine - Metz.

Webb, A.P., and Townsend, P.D. (1976). Refractive index profiles induced by ion implantation into silica. *J. Phys. Appl. Phys.* 9, 1343–1354.

Xia, J., Yu, J., Wang, Z., Fan, Z., and Chen, S. (2004). Low power 2 X 2 thermo-optic SOI waveguide switch fabricated by anisotropy chemical etching. *Opt. Commun.* 232, 223–228.

Zamhari, N., Rahman, M.S.A., Kamaruddin, N.H., and Ehsan, A.A. (2014). Analysis of coupling length for symmetrical SOI rib waveguide. In *2014 IEEE 5th International Conference on Photonics (ICP)*, pp. 56–58.

CHAPITRE C

Fabrication et caractérisation des guides d'onde RIB



CHAPITRE C	65
I. Fabrication des guides d'onde RIB	67
I.1. Dépôt des couches par co-évaporation thermique	68
I.2. Photolithographie.....	73
I.3. Gravure par usinage ionique.....	77
II. Caractérisation physico-chimique	78
II.1. Caractérisation des couches.....	79
II.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie à contact.....	79
II.1.2. Détermination de la composition par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB.....	80
II.1.3. Détermination des indices de réfraction par spectroscopie visible et proche infrarouge (méthode de Swanepoel).....	82
II.1.4. Calcul du gap optique par spectroscopie visible et proche infrarouge (méthode de Tauc).....	85
II.1.5. Résultats obtenus	86
II.2. Caractérisation des guides.....	88
III. Caractérisation optique	88
III.1. Préparation des faces d'entrée et de sortie des guides.....	88
III.2. Caractérisation à 1,55 μm	90
Références	93

En nous basant sur les résultats des simulations présentés dans le chapitre précédent, nous avons procédé à la fabrication des guides d'onde RIB à base de couches minces chalcogénures du système ternaire Ge-Se-Te. Toutes les étapes du procédé de fabrication sont décrites dans ce chapitre, ainsi que les différentes caractérisations effectuées sur les guides obtenus (composition, épaisseur, gap optique et indice de réfraction des couches qui les constituent, profondeur de gravure et profil des guides, caractéristiques optiques des guides).

I. Fabrication des guides d'onde RIB

Plusieurs séries de composants constitués de guides d'onde droits ont été réalisées en se basant sur les résultats des simulations (voir chapitre B, paragraphe II.3) et donc selon le design de la Figure B.10.

Pour chaque composant, deux couches de 6 μm d'épaisseur, de compositions théoriques $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$, ont ainsi été déposées successivement, puis la



couche de cœur de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ a été photolithographiée puis gravée sur une profondeur de 4 μm . Il est à noter que nous avons réalisé des guides d'onde de différentes largeurs, le masque de photolithographie utilisé étant constitué de plusieurs séries de bandes de largeurs allant de 4 à 40 μm .

Toutes les étapes de fabrication sont décrites dans les paragraphes ci-dessous.

I.1. Dépôt des couches par co-évaporation thermique

Il existe différentes techniques de dépôt envisageables pour obtenir des couches minces chalcogénures : les techniques par voie physique en phase gazeuse sont toutefois les plus répandues. Parmi ces techniques de dépôt par voie physique en phase gazeuse, on peut citer la pulvérisation cathodique. Elle a été utilisée pour obtenir des couches dans différents systèmes chalcogénures, y compris pour le système Ge-Se-Te (Sarrach et al., 1976) qui nous intéresse dans ce travail de thèse. Si cette technique est largement utilisée, elle présente toutefois des inconvénients. En particulier elle nécessite la fabrication de cibles massives et est caractérisée par de faibles vitesses de dépôt. Cela est un facteur réellement limitant dès lors que l'on cherche à obtenir des couches minces de plusieurs micromètres d'épaisseur. Une autre technique de dépôt par voie physique en phase vapeur utilisée pour le dépôt des couches minces chalcogénures est l'ablation laser. Elle nécessite la fabrication de cibles massives, comme la pulvérisation cathodique, et ne permet généralement pas de déposer des couches sur des surfaces très importantes. En revanche, elle permet un excellent contrôle de la stoechiométrie. Des couches du système binaire Ge-Se ont par exemple été déposées par cette technique (Pan et al., 2013). La technique de dépôt sous vide en phase vapeur la plus utilisée pour obtenir des couches minces chalcogénures est l'évaporation thermique sous vide. Elle a d'ailleurs été choisie pour déposer des couches Ge-Se-Te dans différents travaux (Aly, 2009; El-Korashy et al., 2007; Khan et al., 2002; Sharma and Katyal, 2007). Cette technique est caractérisée par des vitesses de dépôt très rapides et est facile à mettre en œuvre. Cependant elle présente un inconvénient majeur qui est la difficulté de contrôler la stœchiométrie des couches lorsque les différents éléments constitutifs ont des tensions de vapeur très différentes. C'est pour pallier à ce problème que l'équipe Chalcogénures et Verres a fait le choix d'une technique dérivée de l'évaporation thermique, à savoir la co-évaporation thermique. La co-évaporation thermique consiste à évaporer séparément mais simultanément les différents éléments constitutifs de la couche (Figure C.1.b).

Cette technique permet de s'affranchir des problèmes rencontrés en évaporation thermique simple tout en gardant ses avantages (vitesse de dépôt élevée en



particulier). Qui plus est, elle présente l'avantage de pouvoir varier facilement la composition des couches.

A fit en effet de faire varier les vitesses d'évaporation de l'un ou l'autre des éléments. Grâce à cette méthode de dépôt, des couches épaisses et homogènes du système ternaire Ge-Se-Te ont pu être obtenues (Vigreux et al., 2013a, 2014). Pour ce travail de thèse, nous avons bénéficié de l'expérience acquise dans l'équipe en termes de contrôle des épaisseurs, des compositions et des indices de réfraction. Pour chaque composant, deux couches ont ainsi été successivement déposées par co-évaporation thermique à l'aide d'un dispositif PLASSYS MEB 500 (Figure C.1.a), en visant les compositions de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ pour la couche tampon et de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ pour la couche de cœur.

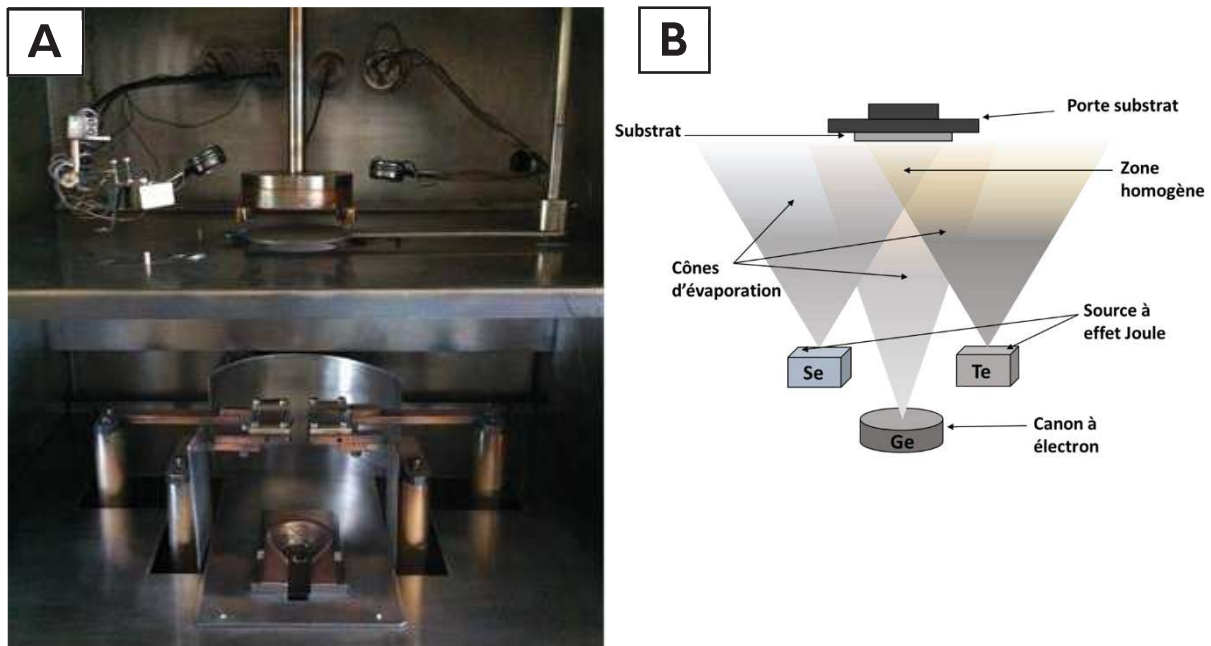


Figure C. 1. a) Photographie du bâti de co-évaporation thermique utilisé pour le dépôt des couches Ge-Se-Te ; **b)** schéma explicatif de la technique de co-évaporation thermique

Le tellure et le sélénium ont été évaporés par effet Joule, en utilisant des creusets en carbone graphite insérés dans des nacelles en molybdène recouvertes d'un couvercle perforé, en molybdène également (Figure C.2).





Figure C.2. a) Creuset Utilisé Pour Le Tellure ; b) Creuset Utilisé Pour Le Sélénium

Le germanium a quant à lui été évaporé par bombardement électronique. Un creuset en aluminium a été utilisé à cet effet.

Il est important d'indiquer que les trois sources (les deux creusets pour l'évaporation par effet Joule et le creuset en cuivre dédié au bombardement électronique) ont été disposées dans le bâti (voir Photographie de la Figure C.1) de sorte à obtenir des couches homogènes en épaisseur et en composition sur une surface d'environ 4 cm de diamètre. Pendant les dépôts, elles sont par ailleurs isolées les unes des autres par des parois métalliques pour éviter toute contamination.

Pour chaque dépôt, un substrat de silicium de taille 3 cm x 4 cm a été placé au centre du porte-substrat, de sorte à accueillir un dépôt homogène sur toute sa surface. Des morceaux de lame de microscope ont par ailleurs été placés en périphérie pour les contrôles d'épaisseur, de composition et d'indice de réfraction après dépôt. Un schéma montrant un positionnement type des différents substrats utilisés est présenté sur la Figure C.3.

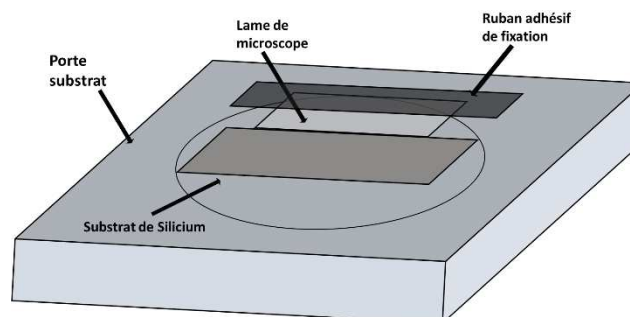


Figure C.3. Schéma du positionnement du substrat de silicium et de la lame de microscope témoin sur le porte-substrat. Il est à noter qu'ils sont fixés à l'aide d'un scotch métallique spécial vide secondaire.

Il est à noter que le porte-substrat utilisé est tournant et chauffé par circulation d'eau chaude (90°C environ), afin d'assurer la meilleure homogénéité possible et de favoriser une bonne adhérence des couches sur les substrats.



Après chargement des poudres et positionnement des différents substrats, le bâti de co-évaporation a été placé sous vide secondaire (5.10^{-7} mbar environ), afin d'éviter toute contamination des couches déposées. Avant et pendant le processus de dépôt, les vitesses d'évaporation de chaque élément ont été contrôlées à l'aide de moniteurs à quartz pré-calibrés. Avant dépôt, les sources ont été préchauffées jusqu'à atteindre des vitesses d'évaporation stables pour chacun des éléments.

Il est en effet primordial de ne démarrer le dépôt qu'une fois que les vitesses d'évaporation des trois éléments constitutifs de la couche sont stabilisées.

Durant cette étape de préchauffage, un cache a permis de protéger les substrats. Une fois que les vitesses d'évaporation visées ont été atteintes et stabilisées, le cache a été retiré et le dépôt a été initié. Durant tout le dépôt, les vitesses d'évaporation de chaque élément ont été suivies en direct, de sorte à s'assurer qu'elles ne variaient pas : c'est en effet la condition pour obtenir des couches homogènes en composition.

Des études préliminaires avaient permis de déterminer les vitesses d'évaporation nécessaires pour obtenir les couches de compositions visées :

- Pour obtenir une couche tampon de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$, les vitesses d'évaporation cibles sont de 39,5 Å/s pour le sélénium, 16,6 Å/s pour le tellure et de 10,6 Å/s pour le germanium.
- Pour obtenir une couche de cœur de composition $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$, les vitesses d'évaporation cibles sont de 34,7 Å/s pour le sélénium, 21,4 Å/s pour le tellure et de 11,0 Å/s pour le germanium.

Pour atteindre ces vitesses et les stabiliser durant la phase de préchauffage, différents paramètres ont été optimisés. En particulier, deux paliers de puissance, notés P1 et P2, ont dû être utilisés : le premier pour homogénéiser la température du matériau, et le deuxième pour stabiliser la vitesse d'évaporation.

Dans le cas du tellure, le premier palier P1 a été fixé à 55 % de la puissance maximale, et a été maintenu durant un temps $t_1 \leq 20\text{mn}$. Le second palier (atteint après un temps $t_2 \leq 10\text{mn}$) a quant à lui été fixé à une puissance inférieure (45 %), de sorte à ralentir l'augmentation de la vitesse d'évaporation et à stabiliser la vitesse autour de la valeur désirée.

Pour le sélénium, le premier palier P1 a été fixé à 30 % et le deuxième palier P2 a été fixé à 26 %. Ces valeurs sont inférieures à celles utilisées pour le tellure : cette différence est due à une température de fusion plus basse (217°C pour le sélénium contre 449,5°C pour le tellure).

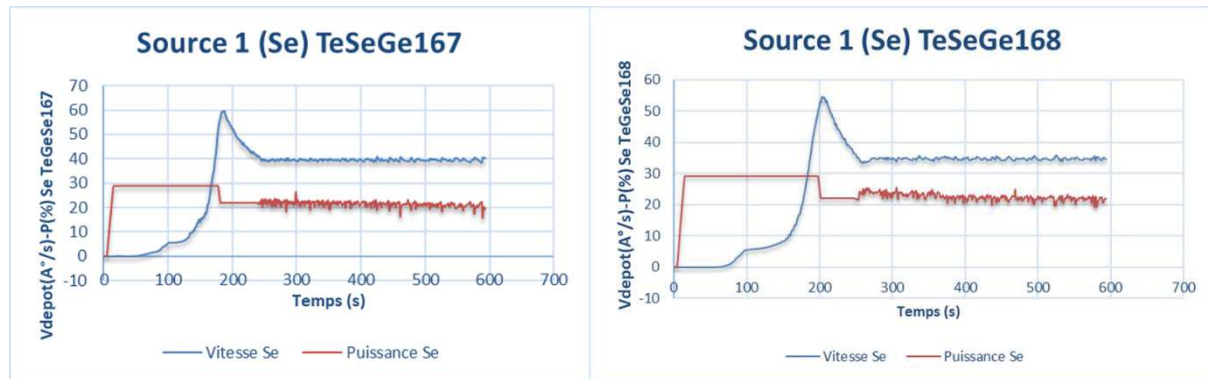


Figure C. 4. Puissance de chauffe appliquée et vitesse d'évaporation du tellure pour les dépôts des couches Ge-Se-Te167 (couche tampon) et Ge-Se-Te168 (couche de cœur).

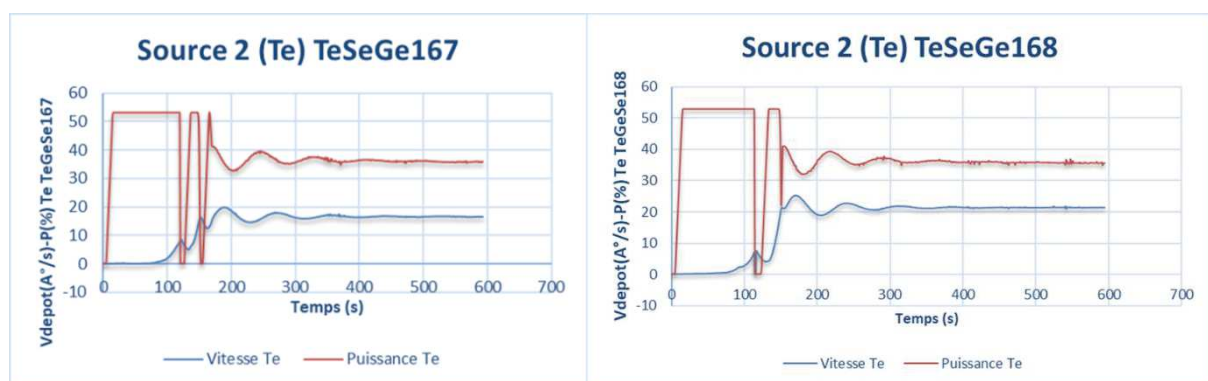


Figure C. 5. Puissance de chauffe appliquée et vitesse d'évaporation du sélénium pour les dépôts des couches Ge-Se-Te167 (couche tampon) et Ge-Se-Te168 (couche de cœur).

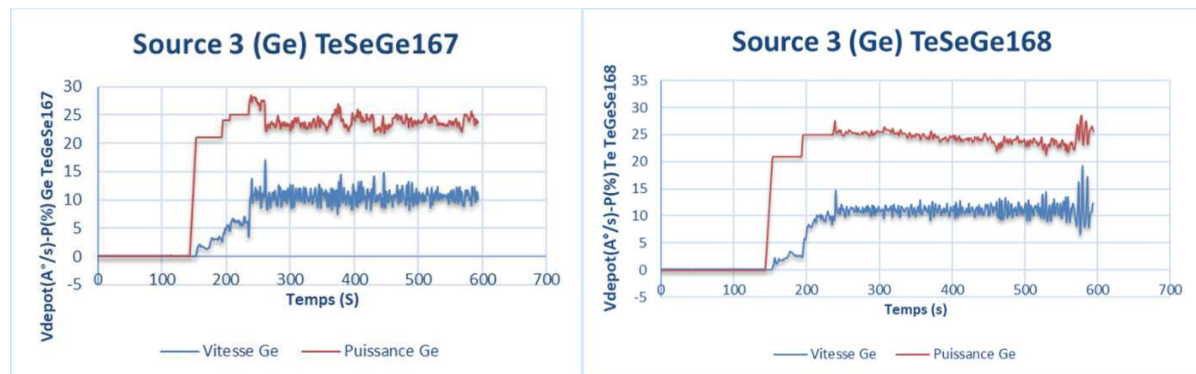


Figure C. 6. Puissance de chauffe appliquée et vitesse d'évaporation du germanium pour les dépôts des couches Ge-Se-Te167 (couche tampon) et Ge-Se-Te168 (couche de cœur).

Dans le cas du germanium, contrairement aux cas du tellure et du sélénium, le deuxième palier P2 a été fixé à une puissance de chauffe (24 %) plus importante que celle du premier palier P1 (21 %) car le procédé d'évaporation du germanium (par bombardement électronique) est légèrement différent.



Le premier palier P1 a pour rôle d'homogénéiser thermiquement le bloc de germanium ; il permet de faire fondre les granules de germanium et d'obtenir un liquide homogène, avant d'entamer la phase d'évaporation.

Le palier P2 a ensuite pour objectif d'atteindre la vitesse d'évaporation souhaitée.

Il est à noter que pendant la phase de préchauffe, le balayage du faisceau d'électrons se fait en x et en y afin d'uniformiser le chauffage.

A titre d'exemple, les courbes de puissance fournie et de vitesse d'évaporation du tellure, du sélénium et du germanium, enregistrées lors des dépôts d'une couche tampon (couche référencée Ge-Se-Te 167) et d'une couche de cœur (couche Ge-Se-Te 168) sont présentées sur les Figures C.4, C.5 et C.6.

Il est à noter que pour ces deux dépôts, les vitesses d'évaporation effectives ont été de 39,5 Å/s pour le sélénium, 16,6 Å/s pour le tellure, et 10,6 Å/s pour le germanium dans le cas de la couche tampon GeSeTe167 et de 34,7 Å/s pour le sélénium, 21,4 Å/s pour le tellure, et 11,0 Å/s pour le germanium dans le cas de la couche de cœur GeSeTe168.

Hormis les puissances de chauffe appliquées sur les deux paliers P1 et P2, trois paramètres influent sur la stabilité des dépôts. Ces paramètres ont donc été optimisés pour que la vitesse de dépôt soit stable et n'oscille pas :

Le Gain ($\text{\AA.s}^{-1} \cdot \%^{-1}$) : c'est le rapport de la vitesse d'évaporation sur la puissance de chauffe. Il a été fixé à 2000 $\text{\AA.s}^{-1} \cdot \%^{-1}$ pour le germanium et à 15 $\text{\AA.s}^{-1} \cdot \%^{-1}$ pour le tellure ainsi qu'à 5 $\text{\AA.s}^{-1} \cdot \%^{-1}$ pour le sélénium.

DT (s) : ce paramètre correspond au temps après lequel une modification de la puissance de chauffe entraîne une modification notable de la vitesse d'évaporation. Pour le germanium ce dernier a été fixé à 0s, pour le tellure et le sélénium à 10s.

TC (s) : il correspond au temps écoulé entre la variation de puissance de chauffe et l'obtention d'une valeur de 63,2 % de la nouvelle vitesse d'évaporation. Ce paramètre a été optimisé à une valeur de 5s pour le germanium, et à 100s pour le tellure et le sélénium. Ces paramètres ont été optimisés dans le cadre de travaux antérieurs (Vu Thi et al., 2014).

I.2. Photolithographie

Afin de protéger les zones qui ne doivent pas être gravées, la couche de cœur doit subir une étape de lithographie. Le terme « lithographie » provient du grec « lithos » qui signifie « pierre » et de « graphia » qui signifie « écrire ».

Il désigne ainsi un ensemble de procédés d'« écriture » sur objet, qui diffèrent entre eux par la méthode employée pour réaliser le dessin du motif : la lithographie optique (photolithographie), la lithographie laser ou la lithographie électronique.



Comme la lithographie électronique est essentiellement utilisée pour créer des motifs submicroniques, elle n'a pas été envisagée dans le cadre de ce travail.

Disposant des masques adéquats et n'ayant pas eu besoin dans le cadre de ce travail de réaliser des motifs complexes, nous nous sommes orientés vers la photolithographie.

La photolithographie, ou lithographie optique, fait intervenir un polymère photosensible (appelé photoresist ou photorésine). Celui-ci est déposé sur l'objet, et après exposition à la lumière UV au travers un masque, il est développé dans un solvant appelé développeur, pour ne laisser sur l'objet que les parties de résine utiles. Les parties de l'objet recouvertes de résine sont ainsi protégées au cours de l'étape suivante dite de gravure. Lorsque le polymère photosensible devient plus soluble dans le développeur après illumination, on dit qu'il est « positif », tandis que lorsqu'il devient moins soluble, on dit qu'il est « négatif ». Le principe de la photolithographie est résumé sur la Figure C.7.

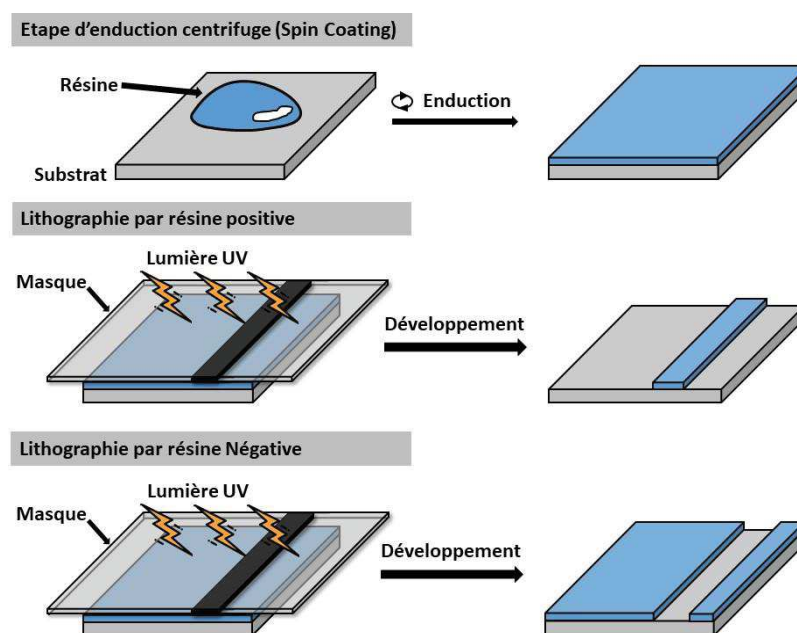


Figure C.7. Principe de la photolithographie

Comme indiqué, la photolithographie passe d'abord par une étape de dépôt du polymère photosensible à la surface de l'objet (dans notre cas le composant constitué du substrat de silicium recouvert successivement de la couche tampon et de la couche de cœur).

Cette étape est appelée enduction centrifuge (spin coating en anglais) : elle utilise un dispositif (photographie sur la Figure C.8) basé sur les forces de rotation centrifuges.



Son principe de fonctionnement consiste à déposer le polymère photosensible en solution sur la surface du composant et à opérer une rotation rapide du support. La photorésine est alors étalée uniformément sur toute la surface du substrat grâce à l'accélération de la rotation qui exerce une force centrifuge.

Un film fin et homogène est obtenu. L'épaisseur de ce film dépend de la viscosité de la solution initiale, de la vitesse de rotation de l'échantillon ainsi que de l'accélération du début de la rotation. Il est à noter que le composant est maintenu sur le support par aspiration sous vide afin d'éviter qu'il ne soit éjecté pendant la rotation.



Figure C.8. Photographie d'un dispositif d'enduction centrifuge

Pour notre étude, nous avons utilisé une photorésine positive, pour obtenir un transfert direct des motifs (en chrome, opaques aux UV) du masque (en oxyde de chrome, transparent aux UV) vers la résine. La résine AZ4533 a été choisie. Avec une vitesse de rotation de 4000 tr/min atteinte en 9s, et appliquée durant 30 s, l'épaisseur du film obtenu est de 3,3 μm environ. Avant insolation, le composant recouvert de résine a été recuit sur une plaque chauffante à 100 °C pendant 1 minute, afin d'évaporer le solvant. L'insolation a ensuite été effectuée sous une lampe UV avec une puissance de 400 W pendant 7 secondes. Le masque utilisé pour réaliser les guides d'onde RIB droits est un masque constitué de plusieurs séries de 17 bandes de chrome caractérisées par des bandes de largeurs allant de 4 à 40 μm (Tableau C.1 et Figure C.9).

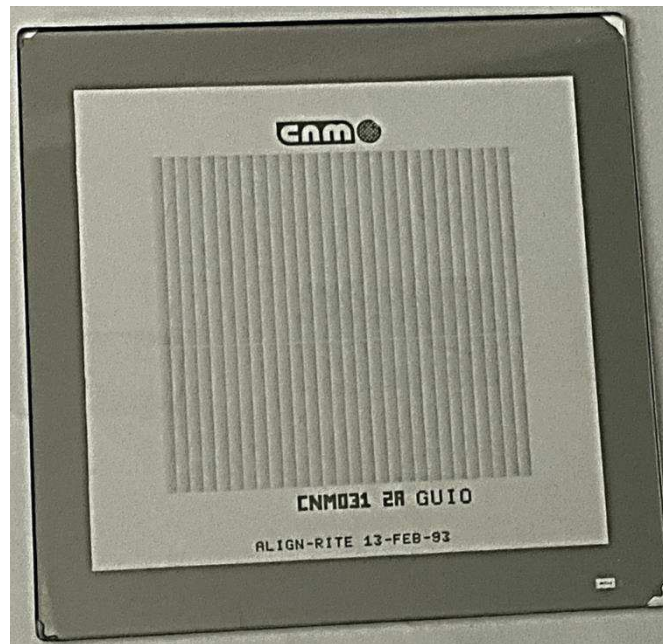


Figure C.9. Photographie du masque utilisé pour la réalisation des guides d'onde RIB droits. On y distingue plusieurs séries de guides, chaque série étant constituée de 17 guides de largeurs allant de 4 à 40 μm .

Après insolation, le composant a été plongé dans un bain du développeur AZ726 durant deux minutes, afin de dissoudre les parties insolées, puis rincé abondamment à l'eau distillée avant d'être recuit pendant 1 minute à 115 °C.

N° du guide	Largeurs des bandes (μm)
1	40
2	35
3	30
4	27
5	25
6	20
7	18
8	17
9	15
10	12
11	11
12	10
13	9
14	8
15	7
16	7
17	4

Tableau C.1. Largeurs des différentes bandes de chrome présentes sur le masque utilisé pour la réalisation des guides d'onde droits.



I.3. Gravure par usinage ionique

Après l'étape de lithographie, suit l'étape de gravure. Celle-ci consiste à enlever de la matière, jusqu'à une certaine profondeur, dans les zones non protégées par la résine. La gravure doit être précise (bonne résolution), sélective (la résine doit être le moins attaquée possible) et directive (pas de gravure latérale, en dessous des motifs de résine).

Différentes voies de gravure existent, telles que la gravure chimique (Orava et al., 2006), la gravure physique sous plasma inerte (Ruan et al., 2004) ou encore la gravure physico-chimique (RIE : Reactive Ion Etching) sous plasma réactif (Xu et al., 2008) et (Vigreux et al., 2011b). Une autre technique peut également être utilisée : l'usinage ionique (Huang et al., 2004). L'équipe ChV ayant acquis un équipement d'usinage ionique il y a une dizaine d'années, cette technique a été privilégiée. Elle a en effet permis lors des travaux antérieurs d'obtenir des motifs bien résolus, des surfaces très peu endommagées après gravure et une excellente reproductibilité (Vu Thi et al., 2014). Par ailleurs, grâce à la possibilité d'incliner le porte échantillon par rapport au faisceau ionique, des guides d'onde avec des pans inclinés de 60° environ ont pu être obtenus. Ce design est intéressant car il permet d'envisager le dépôt éventuel d'un substrat.

Le principe de gravure par usinage ionique consiste à usiner le matériau sous vide secondaire en le pulvérisant à l'aide d'ions générés par un plasma. Le plus souvent l'usinage ionique s'effectue avec des ions Ar^+ , et c'est alors un processus purement physique. Cependant, pour améliorer la vitesse de gravure et la sélectivité vis-à-vis de la gravure de la résine, il est possible d'introduire un gaz réactif dans l'enceinte. Dans notre cas, quelques pourcents d'oxygène ont été introduits.

Les ions sont générés dans une chambre de décharge, où les atomes de gaz (argon et oxygène dans notre cas) sont ionisés par bombardement d'électrons énergétiques. La source du faisceau d'ions utilisée est de type Kaufman (Figure C.10).

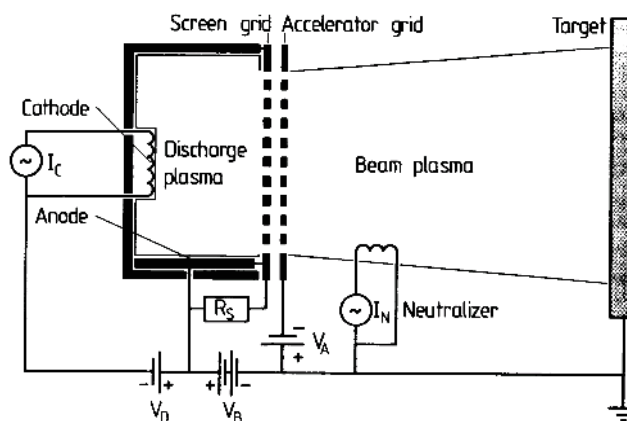


Figure C.10. Schéma d'une source d'ion de type Kaufman (Hummel and Guenther, 1995).



Elle est composée de deux grilles qui permettent d'accélérer les ions et de former le faisceau d'ions. Un filament en tungstène (appelé neutraliseur ou encore cathode) est ensuite utilisé pour introduire des électrons, afin de neutraliser les ions chargés positivement. Un champ magnétique est par ailleurs utilisé pour augmenter le trajet des électrons afin de favoriser l'ionisation des atomes du gaz introduit dans la chambre et augmenter la probabilité d'ionisation. Le bombardement des atomes de gaz par les électrons permet de créer un plasma conducteur. Le courant de faisceau et la tension sont choisis de sorte à obtenir l'énergie et la densité de courant souhaitées.

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé les conditions de gravure optimisées lors de travaux précédents : après établissement d'un vide secondaire inférieur à 10^{-6} mbar, de l'oxygène a été introduit dans l'enceinte jusqu'à obtenir une pression de $7,7 \cdot 10^{-5}$ mbar. Une fois cette pression atteinte, l'argon a été introduit à son tour jusqu'à atteindre la pression de travail de $4,5 \cdot 10^{-4}$ mbar. Une tension de 400 V a été fixée pour la source, et de 130 V pour l'accélérateur. Le courant de la cathode a d'abord été fixé à 15,6 A, correspondant à une tension de 25,4 V.

La tension de la décharge a été fixée à 40 V et le courant du neutraliseur à 50 mA. Le courant de la cathode a enfin été augmenté jusqu'à obtenir un courant de faisceau de 50 mA, de sorte à obtenir un courant de grille faible et un faisceau neutralisé. Durant ces différentes étapes, l'échantillon à graver a été protégé par un cache. Dès lors que celui-ci a été retiré, la gravure a démarré. Concernant la durée de gravure, une courbe de calibration (Vu Thi et al., 2014) a permis d'établir qu'il fallait environ 45 minutes pour obtenir une profondeur de gravure de 4 μm environ. Après 45 minutes, le cache a donc été remis en place, et le faisceau coupé.

Après remise à l'air de l'enceinte, l'échantillon gravé a pu être récupéré. Il est à noter que celui-ci a été systématiquement collé sur le porte-substrat grâce à une pâte thermique. Celle-ci a été retirée par un rinçage à l'éthanol, permettant de retirer également l'excédent de résine à la surface de l'échantillon.

II. Caractérisation physico-chimique

Dans les paragraphes précédents ont été décrites les différentes étapes de fabrication des guides d'onde RIB. Leur bon fonctionnement (guidage monomode à 1,55 μm) requiert toutefois que les couches minces aient bien les caractéristiques visées en termes de composition, épaisseur et indice de réfraction, et que les guides soient bien caractérisés par les paramètres opto-géométriques définis par les simulations (profondeur de gravure, largeur des guides, etc).



Les paragraphes suivants présentent les résultats des caractérisations effectuées sur les différents composants réalisés dans le cadre de la thèse.

II.1. Caractérisation des couches

Comme explicité dans le paragraphe II de ce chapitre, en plus des substrats de silicium, des morceaux de lame de microscope ont été disposés sur le porte-substrat (Figure C.3), et ce pour chaque dépôt de couche. Ces morceaux de lame recouverts ont été utilisés pour vérifier les différentes caractéristiques (épaisseur, composition, indice de réfraction et gap optique) des couches déposées. Les différentes méthodes utilisées sont décrites dans les paragraphes suivants. Elles sont suivies des résultats obtenus pour les couches des différents composants réalisés.

II.1.1. Mesure de l'épaisseur par profilométrie à contact

La profilométrie à contact est une technique basée sur le contact physique entre une pointe en diamant et la surface à mesurer. Un capteur solidaire de la pointe mesure sa position verticale Z lorsqu'on la déplace sur la surface (dans la direction de l'axe X), ce qui permet d'établir le profil $Z=f(X)$ de la surface (Figure C.11). Le profilomètre utilisé est le Dektak 150 comme illustré sur la Figure C.12. Il est à noter qu'il permet des mesures sur des substrats de diamètre allant jusqu'à 200 mm et d'épaisseur pouvant aller jusqu'à 90 mm. Sa résolution verticale est par ailleurs de 0,1 nm.

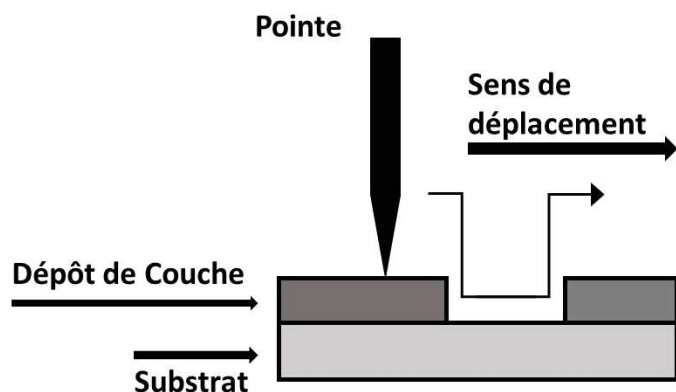


Figure C.11. Image d'un dispositif Dektak 150 et principe de fonctionnement d'un profilomètre à contact.



Pour mesurer l'épaisseur de nos couches minces déposées sur les morceaux de lame de microscope témoins, nous avons au préalable enlevé la couche localement en réalisant une rayure (avec l'arête d'une spatule par exemple, et sans rayer la lame de verre).

Nous avons ensuite positionné la pointe près de la rayure grâce à une caméra, et réglé la distance de déplacement de sorte à la traverser de part en part. Nous avons alors récupéré un signal en forme de créneau, qui nous a permis d'évaluer l'épaisseur de la couche déposée (en mesurant la différence de hauteur entre le bas et le haut du créneau) (Figure C.12).

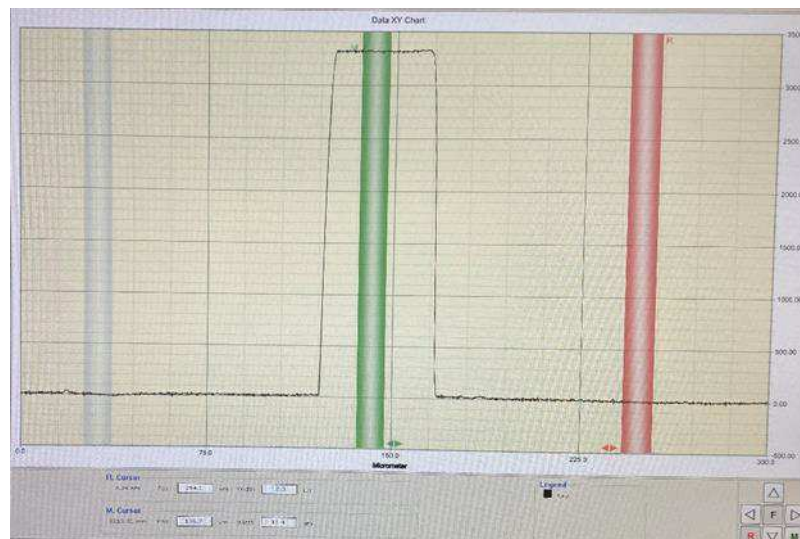


Figure C. 12. Profil obtenu en profilométrie après avoir retiré localement la couche par grattage. La différence de hauteur indiquée par les curseurs rouge et vert permet de mesurer l'épaisseur de la couche déposée sur la lame de microscope témoin.

II.1.2. Détermination de la composition par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB

Les compositions effectives des couches ont été déterminées par spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX). Cette technique consiste à analyser les rayons X générés par un échantillon placé sous le faisceau d'électrons du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement X émis lors de l'interaction entre les électrons et l'échantillon est retranscrit sous la forme d'un spectre. Dans ce spectre apparaissent des pics d'intensité variable, qui sont caractéristiques des éléments constitutifs de l'échantillon analysé. L'analyse de ces pics permet de remonter à la composition de l'échantillon. A titre d'exemple, les spectres obtenus pour deux couches types (la couche tampon Ge-Se-Te 167 et la couche de cœur Ge-Se-Te 168) sont présentés dans les Figures C.13 et C.14. Les résultats des analyses issus de ces deux spectres sont par ailleurs résumés dans les tableaux C.2 et C.3.

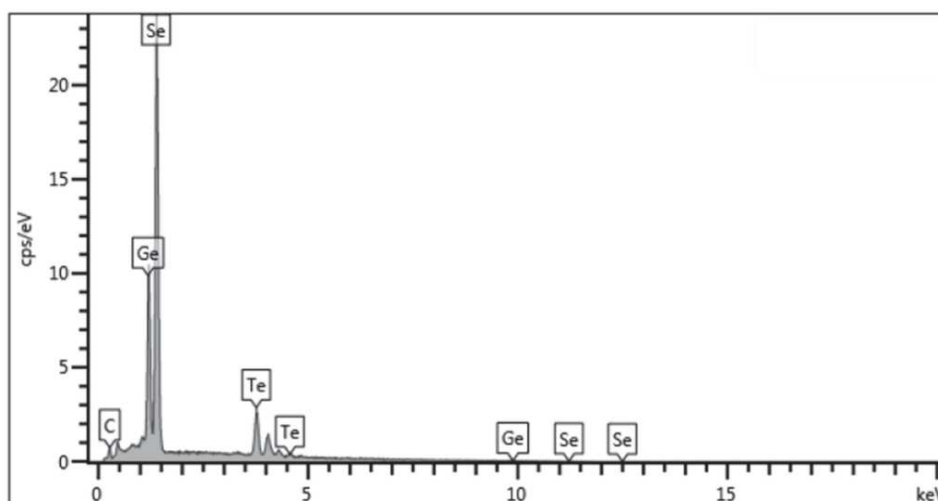


Figure C.13. Spectre EDX enregistré pour la couche tampon Ge-Se-Te 167.

Élément	% Masse	% Atomique
Ge	16.82	19.95
Se	57.55	62.75
Te	25.63	17.29
Total	100%	100%

Tableau C.2. Résultats des analyses issues du spectre EDX de la couche tampon Ge-Se-Te 167.

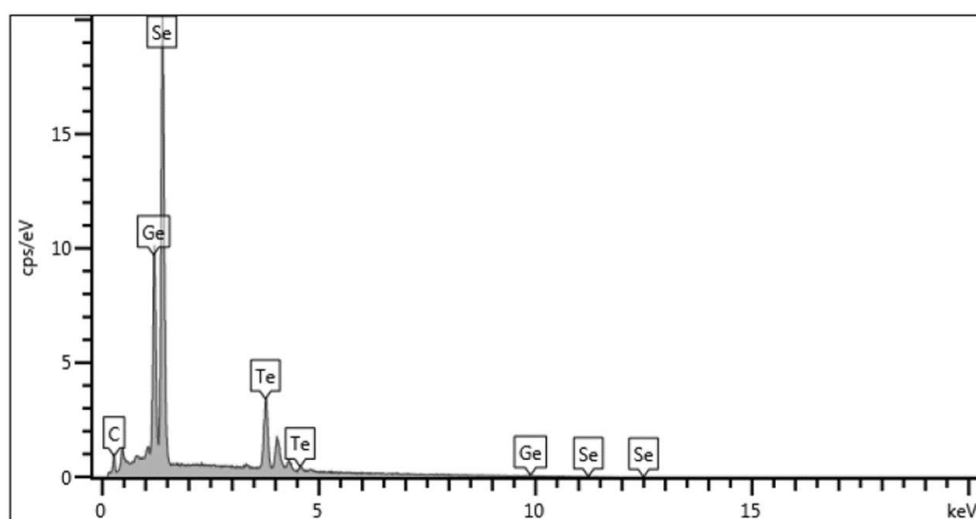


Figure C.14. Spectre EDX enregistré pour la couche de cœur Ge-Se-Te 168.

élément	% Masse	% Atomique
Ge	17.54	21.42
Se	49.70	55.82
Te	32.76	22.77
Total	100%	100%

Tableau C.3. Résultats des analyses issues du spectre EDX de la couche de cœur Ge-Se-Te 168.



Il est à noter que pour chaque couche, trois mesures à différents endroits de la couche ont été effectuées et que l'écart-type est inférieur à 1 % atomique pour chacun des trois éléments Ge, Se et Te.

II.1.3. Détermination des indices de réfraction par spectroscopie visible et proche infrarouge (méthode de Swanepoel)

Afin de mesurer l'indice de réfraction des couches tampons et des couches de cœur, nous avons au préalable enregistré leurs spectres de transmission entre 700 et 2500 nm grâce à un spectrophotomètre Cary 5000 de chez Varian. Les spectres types obtenus pour une couche tampon (la couche Ge-Se-Te 167) et une couche de cœur (la couche Ge-Se-Te 168) sont présentés sur la Figure C.16.

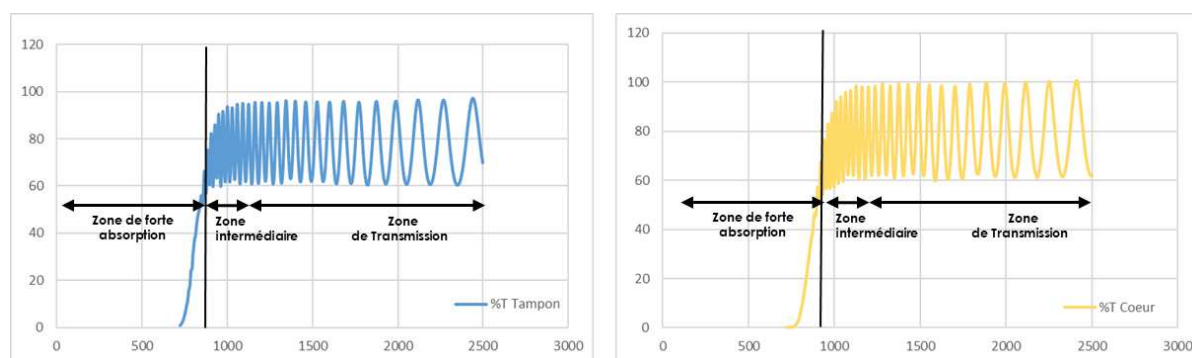


Figure C.15. Spectres de transmission de la couche tampon Ge-Se-Te 167 (à gauche) et de la couche de cœur Ge-Se-Te 168 (à droite). La zone de transmission est celle utilisée pour déterminer l'indice de réfraction par la méthode de Swanepoel.

Nous avons ensuite exploité la partie transmittive des spectres de transmission (voir zone étudiée sur la Figure C.15), et en particulier les oscillations. Celles-ci sont en effet dues à des interférences entre les rayons directement transmis et les rayons transmis après un certain nombre de réflexions aux interfaces entre la couche de cœur et les deux milieux environnants (la lame de microscope d'une part et l'air d'autre part). L'analyse des oscillations permet ainsi de remonter à l'épaisseur optique de la couche analysée, c'est-à-dire au produit de son épaisseur géométrique et de son indice de réfraction. Pour extraire ces deux grandeurs à partir des données de transmission, et en particulier pour obtenir l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de longueurs d'onde étudié, nous avons eu recours à la méthode de Swanepoel (Swanepoel, 1983), appelée aussi méthode des enveloppes de transmission.

En effet les oscillations peuvent être bornées par deux courbes (appelées enveloppes), l'une passant par tous les maxima (courbe $T_M(\lambda)$) et l'autre par tous les minima (courbe $T_m(\lambda)$).



La première étape de cette méthode consiste donc à repérer les positions des longueurs d'ondes $\lambda(\text{nm})$ de tous les extrema de la courbe de transmission. Pour chacune de ces longueurs d'onde, deux valeurs sont relevées : la valeur de l'extremum réel et la valeur de l'extremum fictif correspondant ($T_M(\lambda)'$ pour un maximum fictif et $T_m(\lambda)'$ pour un minimum fictif). Pour chaque longueur d'onde, on a donc deux valeurs $T_m(\lambda)$ et $T_M(\lambda)$. A partir de ces valeurs, on détermine des valeurs $N(\lambda)$, selon l'équation C.1 :

$$N(\lambda) = 2n_s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} + \frac{N_s^2 + 1}{2} \quad \text{Eq. C.1}$$

où n_s est l'indice de réfraction du substrat ($n_s = 1,51$ pour la lame de microscope utilisée). A partir de ces valeurs $N(\lambda)$, on obtient des premières valeurs approximatives des indices de réfraction $n(\lambda)$ grâce à l'équation C.2 :

$$n(\lambda) = \sqrt{N + \sqrt{N^2 - n_s^2}} \quad \text{Eq. C.2}$$

On utilise ensuite le fait que pour chaque extremum de la courbe, le produit de l'épaisseur et de l'indice de réfraction vérifie la relation suivante l'équation C.3 :

$$2n(\lambda)e = m\lambda \quad \text{Eq. C.3}$$

où m représente l'ordre des interférences. m est un entier dans le cas des maxima tandis que m est un demi-entier dans le cas des minima.

Si on appelle m_1 l'ordre du premier extremum de la courbe de transmission en partant des grandes longueurs d'onde, cette relation devient $2[n(\lambda_1)/\lambda_1]e = m_1$ pour le premier extremum ; $2[n(\lambda_2)/\lambda_2]e = m_1 + \frac{1}{2}$ pour le deuxième extremum ; $2[n(\lambda_3)/\lambda_3]e = m_1 + 1$ pour le troisième extremum et ainsi de suite. Elle peut donc être généralisée selon l'équation C.4 suivante :

$$2 [n(\lambda_i)/\lambda_i] * e = m_1 + l_i/2 \quad \text{Eq. C.4}$$

où l_i est un nombre entier : 0 pour le premier extremum, 1 pour le deuxième extremum, 2 pour le troisième, etc., en allant des grandes vers les faibles longueurs d'onde. En traçant $l_i/2$ en fonction de $n(\lambda_i)/\lambda_i$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est une valeur approchée de m_1 . La Figure C.16 présente à titre d'exemple la droite obtenue dans le cas de l'analyse Swanepoel de la couche Ge-Se-Te 167.

D'après l'équation de la droite, la valeur de m_1 est ici de 14,476 : cependant m_1 ne peut être qu'un entier (si le premier extremum est un maximum) ou un demi-entier (si le premier extremum est un minimum). Comme dans le cas de la courbe de



transmission analysée, le premier extremum était un maximum, la valeur de m_1 retenue a été de 14.

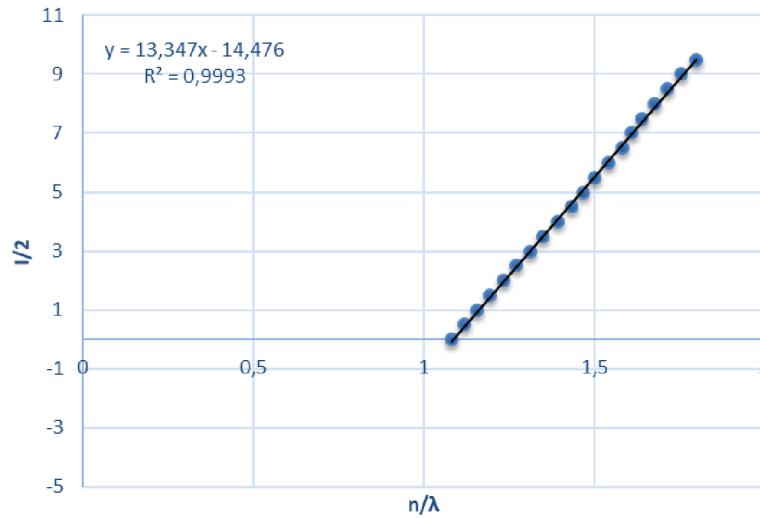


Figure C. 16. Droite obtenue pour $l/2$ en fonction de n/λ .

A cette étape de la méthode, il est important de contrôler la validité de la valeur m_1 déterminée. On calcule donc pour chaque valeur de longueur d'onde λ_i , la valeur de l'épaisseur issue de l'équation C.4, soit : $e = [m_i + l_i/2] / 2[n(\lambda_i)/\lambda_i]$. L'épaisseur géométrique de la couche étant indépendante de la longueur d'onde, sa valeur doit en principe être sensiblement la même quel que soit i . Elle doit par ailleurs être de l'ordre de grandeur de l'épaisseur mesurée par profilométrie à contact. Si ces deux conditions sont remplies, la valeur m_1 est valide. Dans ce cas, on calcule la valeur moyenne $\bar{e}$ des épaisseurs obtenues, et on l'injecte dans l'équation C.4. On obtient alors une expression plus précise de l'indice de réfraction (Eq. C.5) pour chaque longueur d'onde correspondant à un extremum de la courbe de transmission :

$$n(\lambda_i) = [m_1 + l_i/2] \lambda_i / (2 \bar{e}) \quad \text{Eq. C.5}$$

La simulation des points obtenus en utilisant la loi de Cauchy (Cauchy, 1836) donnée par l'équation C.6 permet enfin d'obtenir la courbe $n(\lambda)$:

$$n(\lambda) = A + B/\lambda^2 \quad \text{Eq C.6}$$

La Figure C.17 donne à titre d'exemple l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les deux couches constituant un composant (couche tampon Ge-Se-Te 167 et couche de cœur Ge-Se-Te 168), obtenue grâce à l'analyse Swanepoel (points sur la courbe) et la loi de Cauchy.

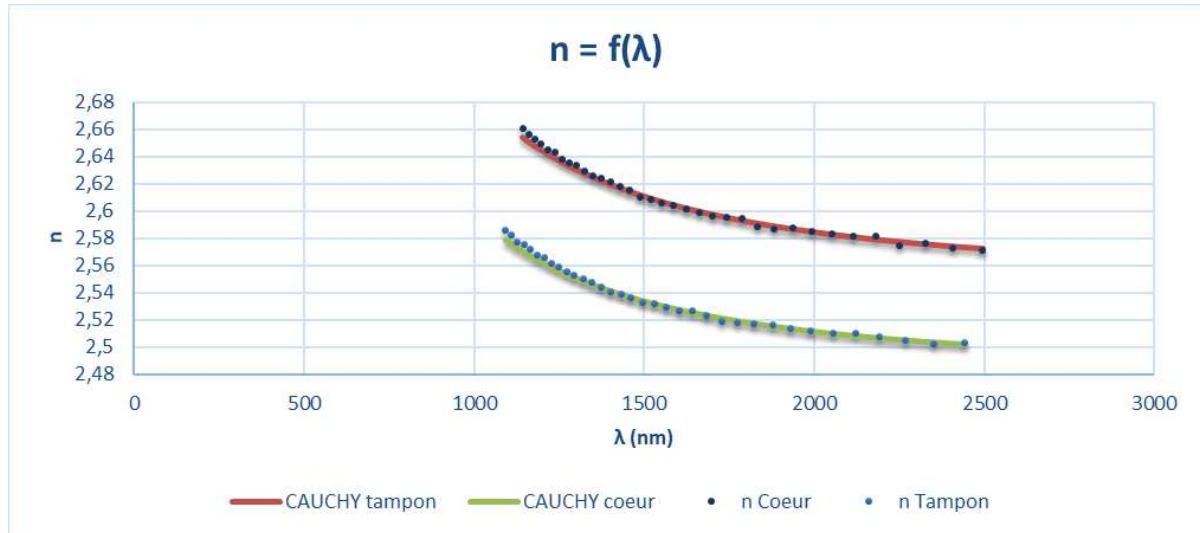


Figure C. 17. Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde pour les couches GeSeTe 167 et 168 : les points correspondent aux valeurs de l'indice déduites de l'analyse de Swanepoel et les traits continus correspondent à la simulation par la loi de Cauchy.

II.1.4. Calcul du gap optique par spectroscopie visible et proche infrarouge (méthode de Tauc)

Il existe différentes méthodes pour mesurer le gap optique E_g , mais la plus couramment utilisée est la méthode de Tauc (Tauc et al., 1966). Elle exploite la zone de forte absorption des courbes de transmission (voir Figure C.15).

Dans la zone de forte absorption, les transitions optiques entre la bande de valence et la bande de conduction sont régies par l'équation C.7 suivante :

$$\alpha(\omega) = \beta \frac{(\hbar\omega - E_g)^M}{\hbar\omega} \quad \text{Eq. C.7}$$

où β est une constante qui dépend de la probabilité de transition, ω la fréquence angulaire du photo incident, $\hbar$ la constante de Planck réduite et M un nombre qui caractérise le processus de transition. Les coefficients d'absorption α sont quant à eux déduits directement à partir des courbes de transmission à travers l'équation de Beer-Lambert donnée par l'équation C.8 :

$$\alpha = \frac{1}{e} \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Eq. C.8}$$



La valeur de M a été fixée à 2 dans l'équation C.7. En effet, M est égal à $\frac{1}{2}$ lorsque la transition est directe et égal à 2 pour des transitions indirectes (Tauc et al., 1966). Or d'après la littérature (Urbach, 1953) et (Davis and Mott, 1970), les matériaux

Ge-Se-Te obéissent à des transitions indirectes. En traçant $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ en fonction de $\hbar\omega$, on obtient donc une droite de l'équation C.9 :

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = \beta^{1/2} \hbar\omega - \beta^{1/2} E_g \quad \text{Eq. C.9}$$

L'équation de cette droite permet de calculer le gap optique E_g en effectuant le quotient entre l'ordonnée à l'origine et la pente de la droite. A titre d'exemple, la Figure C.18 montre la droite obtenue pour la couche GeSeTe167, ayant permis de calculer pour cette couche un gap optique E_g de 1,8 eV.

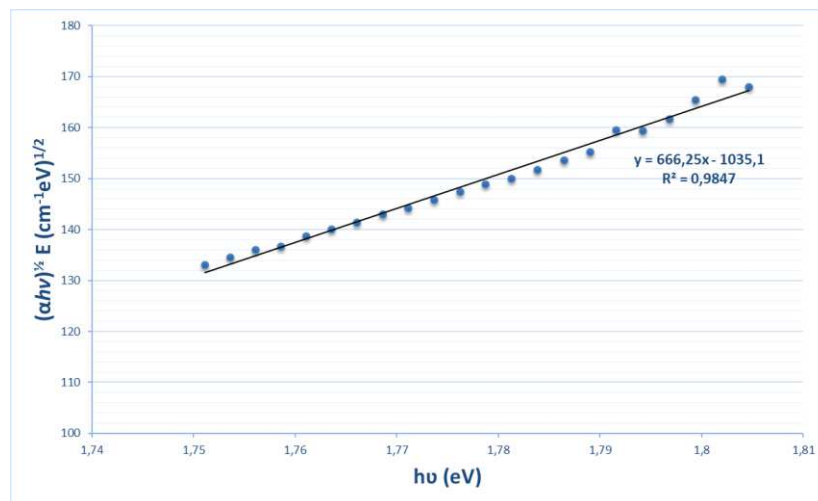


Figure C. 18. Tracé de la droite $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ issue de la courbe de transmission de la couche Ge-Se-Te 167, dans le domaine $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 104 \text{ cm}^{-1}$. Le gap optique calculé est $E_g = 1,8 \text{ eV}$.

II.1.5. Résultats obtenus

Le tableau C.4 ci-dessous rassemble les résultats des caractérisations effectuées pour les couches tampon et de cœur des principaux composants réalisés et testés ultérieurement. Chaque composant est nommé GeSeTe N-N+1 : en effet il a été obtenu par dépôt successif de deux couches du système ternaire Ge-Se-Te, la couche tampon GeSeTe N et la couche de cœur GeSeTe N+1.



Il est à noter que d'autres couches ont été déposées durant la thèse, mais pour différentes raisons, les guides obtenus n'ont pas donné satisfaction (problème pendant l'un des dépôts, échantillon cassé, mauvais clivage, etc.). Nous avons choisi de ne pas les répertorier dans ce tableau.

Composant	Couche	Épaisseur réelle (μm) $\pm$ 0.01 μm	Épaisseur calculée (μm)	Composition réelle $\pm$ 2 % at.	Énergie de gap (eV)	n Swanepoel à 1,55 $\mu\text{m} \pm$ 0,01	Δn à 1550nm
GeSeTe 161-162	Tampon	6,25	6,25	$\text{Ge}_{21}\text{Se}_{64}\text{Te}_{15}$	1,38	2,57	0,09
	Cœur	6,15	6,17	$\text{Ge}_{21}\text{Se}_{56}\text{Te}_{23}$	1,39	2,66	
GeSeTe 164-165	Tampon	5,95	6,2	$\text{Ge}_{22}\text{Se}_{62}\text{Te}_{16}$	1,41	2,5	0,12
	Cœur	5,91	5,98	$\text{Ge}_{23}\text{Se}_{56}\text{Te}_{21}$	1,39	2,62	
GeSeTe 167-168	Tampon	5,85	6,3	$\text{Ge}_{25}\text{Se}_{61}\text{Te}_{14}$	1,39	2,52	0,08
	Cœur	5,91	6,5	$\text{Ge}_{26}\text{Se}_{53}\text{Te}_{21}$	1,38	2,6	
GeSeTe 211-212	Tampon	6,3	6,45	$\text{Ge}_{21}\text{Se}_{62,5}\text{Te}_{15,5}$	1,42	2,541	0,044
	Cœur	6,7	7,03	$\text{Ge}_{20}\text{Se}_{61}\text{Te}_{19}$	1,41	2,585	

Tableau C.4. Caractéristiques des couches tampon et de cœur des principaux composants réalisés et testés durant la thèse.

Comme on peut le voir dans le Tableau C.4, les caractéristiques des couches sont globalement en accord avec ce qui était visé. Hormis la couche GeSeTe 211 qui a une épaisseur un peu trop élevée, comme attendu, les épaisseurs des couches obtenues sont voisines de 6 μm , avec une erreur de $\pm$ 0,5 μm . Ce résultat est en accord avec les travaux précédents (Vu Thi, 2014), l'erreur s'expliquant principalement par les erreurs cumulées des moniteurs à quartz (5 % chacun).

Les compositions sont quant à elles légèrement différentes des compositions visées (c'est-à-dire $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ pour les couches tampon et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ pour les couches de cœur), ce qui explique que leurs indices de réfraction soient également un peu éloignés des valeurs souhaitées. Des réajustements des conditions de dépôt auraient pu être effectués pour obtenir des couches dont la composition se rapproche davantage de la composition cible. Mais cela ne nous a pas semblé indispensable. En effet, comme on peut le constater dans la dernière colonne du Tableau C.4, la différence Δn entre l'indice de la couche de cœur et celui de la couche tampon est systématiquement positive et de l'ordre de 0,1 (à part pour le composant GeSeTe 211-212).

Donc même si les compositions et les indices de réfraction des couches sont sensiblement différents de ce qui était visé, une différence d'indices Δn en accord avec la valeur utilisée pour les simulations (chapitre B, paragraphe II.2) a bien été obtenue.



II.2. Caractérisation des guides

Comme prédit par les simulations, la profondeur de gravure de la couche de cœur doit être de l'ordre de $4\text{ }\mu\text{m}$ pour permettre un bon couplage de la lumière dans nos guides, obtenir un guidage monomode de la lumière et un champ évanescent important. Après les étapes de photolithographie et de gravure par usinage ionique telles que décrites dans les paragraphes I.2 et I.3, il a donc été primordial de contrôler la profondeur de gravure de chaque composant réalisé. La première méthode utilisée a été la profilométrie à contact (méthode décrite dans le paragraphe II.1.1). Cette méthode nous a permis de vérifier très rapidement que les profondeurs de gravure étaient bien de $4\text{ }\mu\text{m}$ environ, quels que soient les composants. Ce résultat a été confirmé lors des observations au MEB de certains des composants. La Figure C.19 montre à titre d'exemple un des guides d'onde RIB du composant GeSeTe 161-162, vu de profil. On peut y voir la superposition des deux couches (couche tampon et couche de cœur) d'une épaisseur totale de $12,7\text{ }\mu\text{m}$ (valeur cohérente avec les valeurs des épaisseurs des deux couches mesurées séparément – Tableau C.4) et on peut y vérifier la profondeur de gravure de $4,05\text{ }\mu\text{m}$.

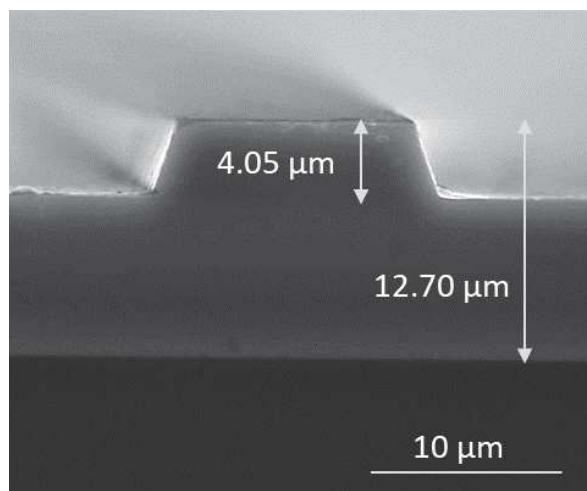


Figure C.19. Photographie MEB d'un guide d'onde RIB du composant GeSeTe 161-162, vu de profil. Il est à noter qu'avant son observation, le composant a été clivé tel que décrit dans le paragraphe III.3.1 de ce chapitre.

III. Caractérisation optique

III.1. Préparation des faces d'entrée et de sortie des guides

Afin d'être en mesure d'injecter correctement la lumière dans les guides et de pouvoir la collecter en sortie, il est indispensable de préparer les faces d'entrée et de sortie des guides.



Le polissage étant complexe du fait de la différence de dureté très importante entre les substrats de silicium et nos couches chalcogénures Ge-Se-Te, la méthode retenue a été le clivage. La majorité des guides testés et utilisés dans le cadre de cette thèse ont donc été clivés en utilisant un protocole très simple. A l'aide d'une pointe diamant, nous avons entamé le substrat de silicium (sur la face arrière des composants) en traçant une ligne sur toute la largeur de l'échantillon ; ensuite, par effet de levier, nous avons appliqué une force pour casser l'échantillon de sorte que la fissure suive la structure cristalline du substrat de silicium (Figure C.20). Lorsque l'étape de clivage s'est bien déroulée, la qualité des faces d'entrée et de sortie obtenue a été tout à fait satisfaisante. Pour illustration, la Figure C.21 montre la photographie MEB du composant GeSeTe 161-162, vu de dessus, après clivage tel que décrit ci-dessus. On peut constater que le clivage a été net, si bien que la face est propre. Mais il est à noter que cette méthode de clivage présente des limites : souvent, le clivage ne se passe pas comme prévu et les faces sont abîmées. Beaucoup de composants ont dû être écartés car ils étaient inutilisables. Cela nous a amenés à réfléchir à des voies d'amélioration de la préparation des faces d'entrée et de sortie de nos composants, pour avoir un taux de réussite plus important. Les pistes envisagées seront discutées dans la conclusion de ce travail.

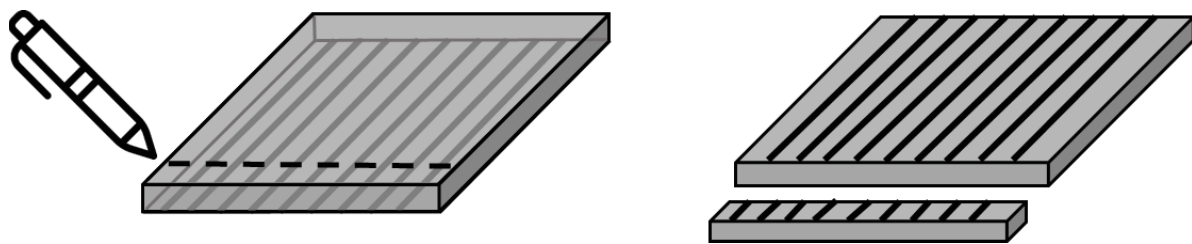


Figure C. 20. Illustration de la méthode de clivage des composants ; le tracé de clive se fait sur la face arrière de l'échantillon

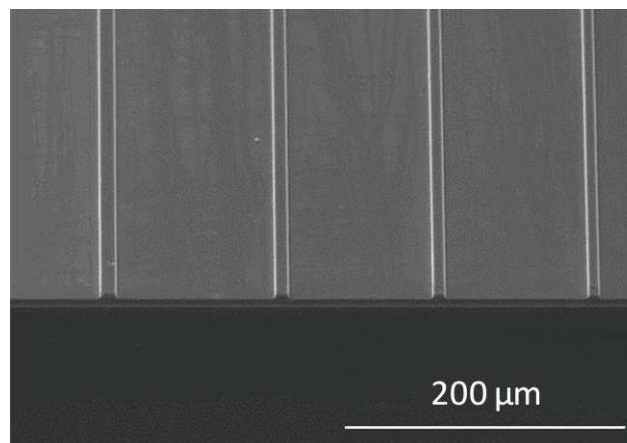


Figure C.21. Photographie MEB du composant Ge-Se-Te 161-162 vu du dessus, et observé après l'étape de clivage.



III.2. Caractérisation à 1,55 μm

L'objectif ici a été de vérifier le bon guidage de nos composants. Pour cette étude nous avons utilisé le banc optique décrit dans la Figure C.22. Ce dispositif dispose d'un laser AP3350A opérant à une longueur d'onde $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ avec une puissance d'entrée d'environ 4,5 mW. La lumière issue du laser est injectée dans les guides d'onde grâce à une fibre optique du type SMF28, placée au plus près de la face d'entrée.

Durant les mesures, le composant est maintenu par aspiration sous vide afin d'éviter les chocs mécaniques ainsi que les vibrations indésirables qui peuvent perturber l'alignement. Le banc optique employé dispose d'un photo-détecteur en germanium ainsi que d'une caméra Infra-rouge (HAMAMATSU C2400-03 Infrared Vidicon Camera Head) dans lesquels le faisceau lumineux est couplé simultanément grâce à un séparateur de faisceau (THORLABS MK100). Le photo-détecteur permet le cas échéant de mesurer la puissance récupérée après transmission dans le guide, puissance qui peut être comparée à la puissance en sortie de la fibre pour évaluer les pertes de propagation par exemple. Dans le cadre de ce travail, nous n'avons pas effectué de mesures de pertes, ces mesures nécessitant de couper progressivement le composant (méthode du cut-back) et étant donc destructives. Nous avons admis que les pertes de propagation étaient de l'ordre de 1 dB.cm^{-1} (Vu Thi, 2014).

La caméra infrarouge permet par contre de contrôler que la lumière est bien été injectée dans les guides d'onde et de vérifier les profils de mode en sortie.

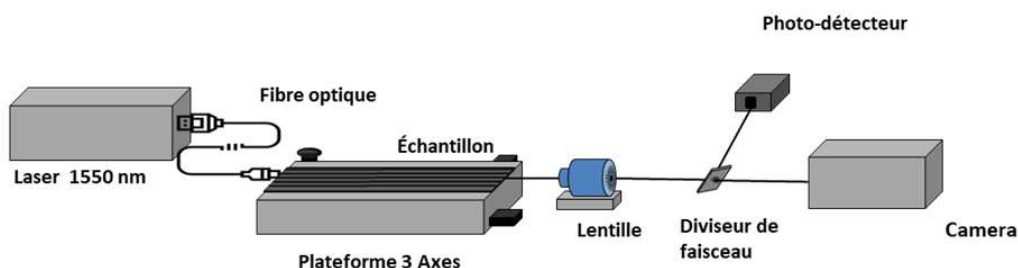


Figure C. 22. En haut : schéma du banc optique opérant à 1,55 μm et en bas : photographie du banc, ici utilisé pour caractériser les guides d'onde RIB du composant GeSeTe 167-168.



Les images obtenues diffèrent selon la largeur du guide sondé. Sur la Figure C.23, correspondant à l'image en sortie d'un guide de 15 μm de large du composant Ge-Se-Te 167-168, on peut observer une tâche lumineuse caractéristique d'un guidage monomode. Sur la Figure C.24, correspondant à l'image en sortie d'un guide plus large (20 μm) du même composant, on observe en revanche plusieurs tâches, caractéristiques d'un guidage multimode.

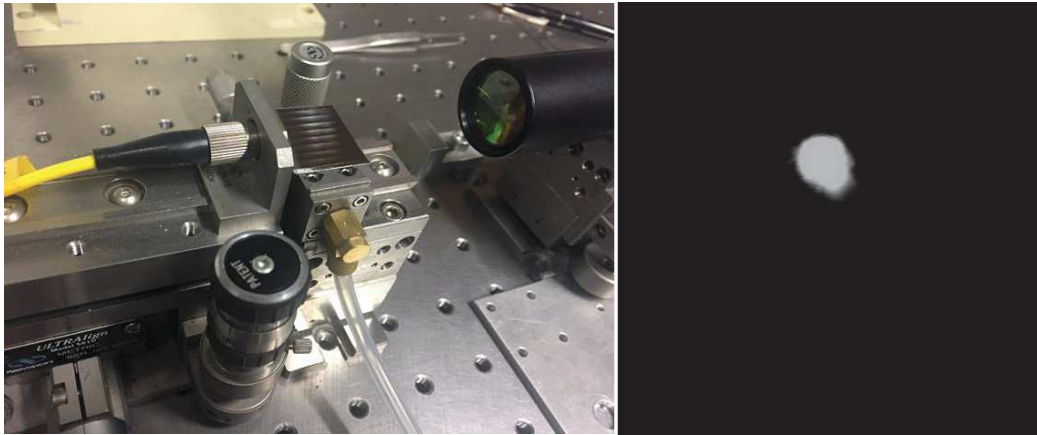


Figure C.23. Image en sortie d'un guide de 15 μm de large du composant GeSeTe 167-168. Cette image est caractéristique d'un guidage monomode.



Figure C.24. Image en sortie d'un guide de 20 μm de large du composant GeSeTe 167-168. Cette image est caractéristique d'un guidage multimode.

Tous les composants dont les caractéristiques sont données dans le Tableau C.4 ont donné lieu à des résultats similaires. Grâce à un clivage correct, il a en effet été possible d'injecter la lumière dans les différents guides et d'observer un signal en sortie. Globalement, les guides de largeurs inférieures ou égales à 15 μm ont donné lieu à un guidage monomode, et les guides de largeur supérieure ont donné lieu à un guidage multimode. Il est à noter que la largeur optimale définie par les simulations était de 10 μm .



Maintenant que nous avons caractérisé les guides et vérifié leur fonctionnement à $1,55\text{ }\mu\text{m}$, nous nous sommes intéressés à la réponse de ces guides vis-à-vis du dépôt de gouttelettes sur leur surface. Cette étude fait l'objet du dernier chapitre de ce manuscrit.



Références

Aly, K.A. (2009). Optical properties of Ge–Se–Te wedge-shaped films by using only transmission spectra. *J. Non-Cryst. Solids* 355, 1489–1495.

Cauchy, A.L.B. (1836). *Mémoire sur la dispersion de la lumière* (J. G. Calve).

Davis, E.A., and Mott, N.F. (1970). Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. *Philos. Mag. J. Theor. Exp. Appl. Phys.* 22, 0903–0922.

El-Korashy, A., Bakry, A., Abdel-Rahim, M.A., and Abd El-Sattar, M. (2007). Annealing effects on some physical properties of Ge₅Se₂₅Te₇₀ chalcogenide glasses. *Phys. B Condens. Matter* 391, 266–273.

Huang, C.C., Hewak, D.W., and Badding, J.V. (2004). Deposition and characterization of germanium sulphide glass planar waveguides. *Opt. Express* 12, 2501–2506.

Hummel, R.E., and Guenther, K.H. (1995). *Handbook of Optical Properties: Thin Films for Optical Coatings* (CRC Press).

Khan, S.A., Zulfequar, M., and Husain, M. (2002). Effects of annealing on crystallization process in amorphous Ge₅Se_{95-x}Te_x thin films. *Phys. B Condens. Matter* 324, 336–343.

Orava, J., Wagner, T., Krbal, M., Kohoutek, T., Vlcek, M., and Frumar, M. (2006). Selective wet-etching of undoped and silver photodoped amorphous thin films of chalcogenide glasses in inorganic alkaline solutions. *J. Non-Cryst. Solids* 352, 1637–1640.

Pan, R.K., Tao, H.Z., Wang, J.Z., Wang, J.Y., Chu, H.F., Zhang, T.J., Wang, D.F., and Zhao, X.J. (2013). Structure and optical properties of amorphous Ge–Se films prepared by pulsed laser deposition. *Optik* 124, 4943–4946.

Ruan, Y., Li, W., Jarvis, R., Madsen, N., Rode, A., and Luther-Davies, B. (2004). Fabrication and characterization of low loss rib chalcogenide waveguides made by dry etching. *Opt. Express* 12, 5140–5145.

Sarrach, D.J., De Neufville, J.P., and Haworth, W.L. (1976). Studies of amorphous GeSeTe alloys (I): Preparation and calorimetric observations. *J. Non-Cryst. Solids* 22, 245–267.

Sharma, P., and Katyal, S.C. (2007). Thickness dependence of optical parameters for Ge–Se–Te thin films. *Mater. Lett.* 61, 4516–4518.

Swanepoel, R. (1983). Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. *J. Phys. [E]* 16, 1214–1222.

Tauc, J., Grigorovici, R., and Vancu, A. (1966). Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* 15, 627–637.



Urbach, F. (1953). The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* 92, 1324–1324.

Vigreux, C., Sousa, S.D., Foucan, V., Barthélémy, E., and Pradel, A. (2011). Deep reactive ion etching of thermally co-evaporated Te-Ge films for IR integrated optics components. *Microelectron. Eng.* 88, 222–227.

Vigreux, C., Thi, M.V., Maulion, G., Kribich, R., and Pradel, A. (2013a). Te-Ge-Se thermally co-evaporated films: Elaboration, characterization and use for the manufacture of IR rib waveguides, basic elements of CO₂ microsensors. In 2013 15th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON), pp. 1–5.

Vigreux, C., Vu Thi, M., Escalier, R., Maulion, G., Kribich, R., and Pradel, A. (2013b). Channel waveguides based on thermally co-evaporated Te-Ge-Se films for infrared integrated optics. *J. Non-Cryst. Solids* 377, 205.

Vigreux, C., Thi, M.V., Maulion, G., Kribich, R., Barillot, M., Kirschner, V., and Pradel, A. (2014). Wide-range transmitting chalcogenide films and development of micro-components for infrared integrated optics applications. *Opt. Mater. Express* 4, 1617–1631.

Vu Thi, M. (2014). Etude des couches minces du système ternaire Ge-Se-Te et fabrication de composants d'optique intégrée IR, briques de base de micro-capteurs optiques de gaz. Thèse, Université Montpellier II.

Xu, C., Liu, B., Song, Z., Feng, S., and Chen, B. (2008). Reactive-ion etching of Sn-doped Ge₂Sb₂Te₅ in CHF₃/O₂ plasma for non-volatile phase-change memory device. *Thin Solid Films* 516, 7871–7874.

CHAPITRE D

Des guides d'ondes RIB vers les capteurs



CHAPITRE D	95
I. Test des guides sur banc optique à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$	97
I.1. Vérification de la sensibilité du guide d'onde vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau.....	98
I.2. Influence du volume de la goutte déposée sur l'intensité relative en sortie de guide	99
I.3. Influence de la position des gouttelettes déposées sur l'intensité relative en sortie de guide	100
I.4. Influence du nombre de gouttes déposées sur l'intensité relative en sortie de guide	102
II. Mesure spectrophotométrique entre 1,2 et 2 μm.....	103
II.1. Description du dispositif utilisé pour les mesures spectrophotométriques.....	104
II.2. Acquisition des spectres.....	104
II.3. Analyse en composantes principales (ACP).....	106
II.3.1. Description de la méthode ACP.....	107
II.3.2. Résultats	109
II.4. Modèle de prédiction.....	112
II.4.1. Description du modèle de régression des moindres carrés (PLS)	113
II.4.2. Résultats	115
Références.....	118

Après avoir fabriqué et caractérisé les guides d'onde RIB, nous nous sommes concentrés sur la réponse de ces guides d'onde vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau déminéralisée sur leur surface. Nous avons réalisé une première étude à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, longueur d'onde à laquelle le coefficient d'absorption de l'eau est d'environ 50 cm^{-1} . Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe I. Nous avons ensuite monté un banc spectrophotométrique dédié à nos expériences : celui-ci opère entre 1 et 2 μm environ, domaine incluant deux bandes d'absorption de l'eau (1,46 et 1,94 μm). Les résultats obtenus sont résumés dans le paragraphe II.

I. Test des guides sur banc optique à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$

Pour les mesures mono-longueurs d'onde à 1,55 μm , le même banc que celui décrit dans le chapitre C, paragraphe III.2 a été utilisé (voir figure C.23). Le composant référencé Ge-Se-Te 161-162 dans le tableau C.4 a par ailleurs été utilisé pour toutes les expérimentations.



I.1. Vérification de la sensibilité du guide d'onde vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau

Afin de valider la sensibilité du guide d'onde vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau, une première expérience a été menée en déposant successivement 10 gouttes d'un même volume sur un guide d'onde, après avoir vérifié qu'il était bien monomode (voir chapitre C, paragraphe III. 2). Entre deux dépôts de gouttelettes successifs, nous avons procédé à un séchage par air sec. L'intensité lumineuse en sortie de guide a été enregistrée en continu : la Figure D.1 montre l'exemple de l'évolution de l'intensité en sortie de guide pour des gouttelettes d'un volume égal à $2,5 \mu\text{l}$. Le même résultat a été obtenu pour tous les volumes testés, attestant du fait que le guide d'onde « répond » correctement vis-à-vis de la présence d'eau à sa surface, et ce de façon répétable. En effet, comme on peut le voir sur la Figure D.1, avant dépôt de la première gouttelette, une intensité lumineuse appelée I_0 est enregistrée (premier plateau vert).

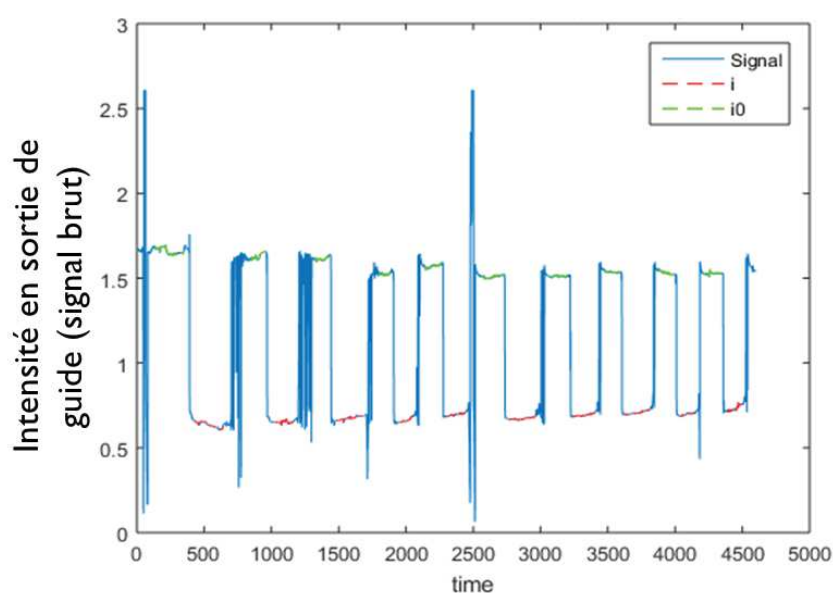


FIGURE D. 1. Intensité lumineuse en sortie d'un guide droit monomode du composant Ge-Se-Te 167- 168 en fonction du temps. Chaque diminution du signal correspond à l'instant où une goutte est déposée à la surface du guide, et chaque ré-augmentation de l'intensité coïncide avec le séchage de la goutte. L'opération « dépôt puis séchage d'une goutte » a été répété 10 fois.

Après dépôt de la première gouttelette, l'intensité chute, dû à l'absorption d'une partie de l'onde évanescente par l'eau (premier plateau rouge, intensité I). Après séchage de la première goutte, l'intensité augmente pour récupérer une intensité approximativement égale à sa valeur initiale I_0 (deuxième plateau vert). Et l'opération se répète dix fois.



I.2. Influence du volume de la goutte déposée sur l'intensité relative en sortie de guide

L'intensité relative (I/I_0) en sortie d'un guide d'onde monomode a été mesurée en fonction du volume de la goutte déposée (Figure D.2, en bleu). Elle a été comparée aux valeurs simulées (Figure D.2, en orange), telles que présentées dans le chapitre B, paragraphe III. Il est à noter que les valeurs simulées ont toutefois été augmentées d'un facteur 25 pour être comparées aux valeurs expérimentales.

Comme le montrent les points bleus sur la Figure D.2, l'intensité lumineuse en sortie de guide diminue quel que soit le volume de la goutte déposée, en accord avec les résultats obtenus dans le paragraphe I.1 et confirmant ainsi le fait que l'eau absorbe bien une partie de la lumière guidée, via l'onde évanescente. De plus, on peut voir que la diminution de l'intensité du signal de sortie est d'autant plus grande que le volume de la gouttelette est important. Ceci est cohérent avec les prévisions issues des simulations et est expliqué par le fait que plus le volume de la goutte est important, plus la surface de guide couverte par la goutte est grande : la surface d'interaction avec le champ évanescent est donc de plus en plus importante.

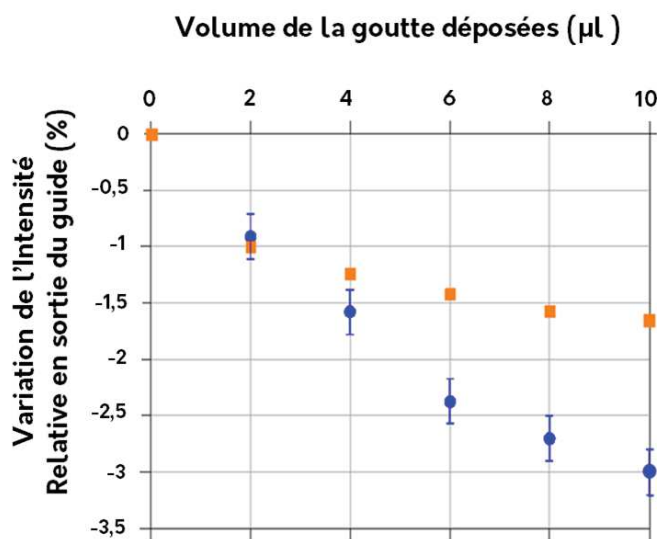


Figure D. 2. Evolution de l'intensité relative en sortie de guide en fonction du volume de la goutte déposée. Les ronds bleus correspondent aux valeurs expérimentales. Les carrés orange correspondent aux valeurs simulées ($\times 25$), telles que décrites dans le chapitre B, paragraphe III.

Indépendamment du facteur 25 existant entre les valeurs théoriques et les valeurs expérimentales, on voit par ailleurs sur la Figure D.2 qu'il y a un écart entre expérience et théorie, écart qui est d'autant plus grand que le volume de la goutte est grand. Nous expliquons cet écart par la forme des gouttelettes, qui diffère en simulation par rapport au cas réel.



En effet, pour les simulations, comme indiqué dans le paragraphe III du chapitre B, nous avons choisi de simuler une goutte déposée par une demi-sphère, hypothèse guidée par le fait que l'angle de contact de l'eau sur une couche chalcogénure Ge-Se-Te est de l'ordre de 90° . Or du fait de la structure des guides en rubans, les gouttelettes se déposent plutôt sous la forme de demi-ellipsoïdes, le grand axe étant parallèle aux guides. En conséquence, pour un volume de goutte similaire, la surface du guide d'onde couverte par la goutte est plus grande dans le cas réel que dans les simulations, comme l'illustre la Figure D.3. L'effet sur la diminution de l'intensité en sortie de guide est donc plus important expérimentalement, à volume égal.

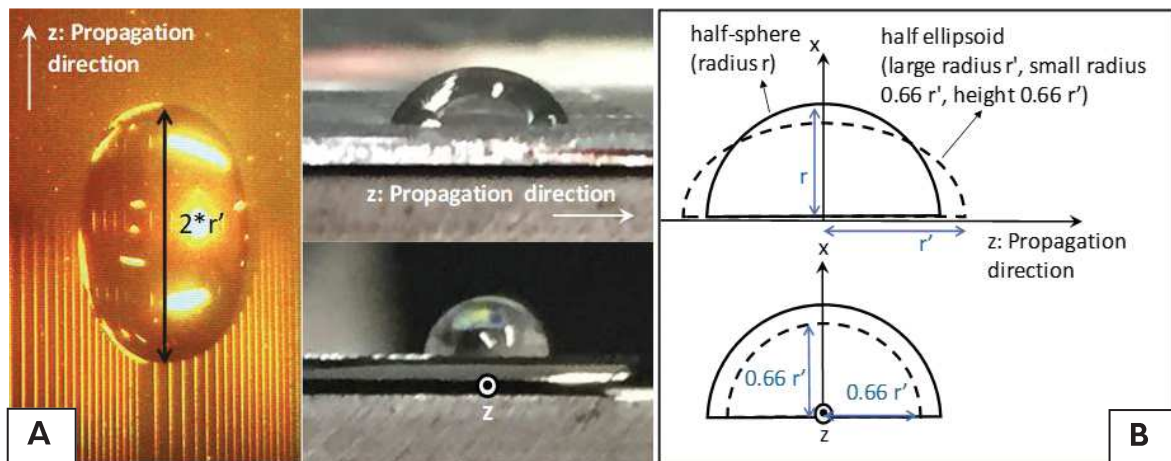


Figure D.3.a) Images d'une goutte de $6\ \mu\text{l}$ déposée à la surface du guide (vue du dessus et vue de profil) dans la direction des guides et dans la direction perpendiculaire aux guides. **b)** Comparaison géométrique entre une demi-sphère et une demi-ellipsoïde de même volume. Pour un volume de $6\ \mu\text{l}$, $r = 1,42\ \text{mm}$ et $r' = 1,86\ \text{mm}$.

1.3. Influence de la position des gouttelettes déposées sur l'intensité relative en sortie de guide

Dans les deux paragraphes précédents, nous avons vu que le dépôt d'une gouttelette d'eau à la surface d'un guide d'onde monomode diminuait l'intensité lumineuse en sortie de guide, et que l'effet était d'autant plus grand que le volume de la goutte était important. Pour ces expériences, les gouttelettes étaient systématiquement déposées approximativement au centre du guide étudié. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à l'influence de la position de la goutte sur la réponse du guide. Trois positions de goutte ont été choisies où Z1 correspond à un dépôt en début de guide, Z2 au milieu du guide et Z3 en fin du guide.



Les variations relatives de l'intensité en fonction de la position des gouttelettes sont comparées dans la Figure D.5, pour des gouttes de 2,5 μl , 5 μl puis 10 μl . Comme schématisé dans la Figure D.4 :

- Les points de gauche correspondent aux valeurs de l'intensité relative obtenue dans le cas d'un dépôt des gouttes proche de l'entrée des guides.
- Les points centraux correspondent aux valeurs obtenues lorsque la goutte est déposée au centre du guide,
- Et les points de droite correspondent aux valeurs lorsque les gouttes sont déposées proche de la sortie des guides.

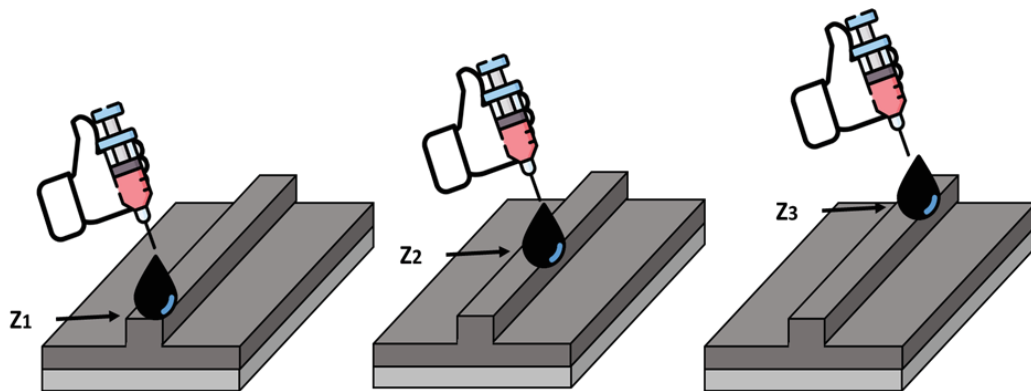


Figure D. 4. Illustration des trois positions de dépôt de la goutte d'eau à Z1, Z2 et Z3.

Tout d'abord on retrouve que plus le volume de la goutte est grand, plus la variation d'intensité en sortie est importante (Figure.D.5). On retrouve aussi le même écart entre les résultats expérimentaux (carrés oranges) et les résultats simulés (ronds bleus). En revanche, on constate que la position de la goutte en surface du guide n'a pas d'influence sur la variation d'intensité relative en sortie. Ce résultat conforte l'idée qu'il sera possible de transférer cette technologie au champ car en pulvérisation agricole la dispersion des gouttes en surface du capteur se fera de façon aléatoire et ne doit pas altérer la réponse du capteur.



Dépôt de gouttes sur les trois positions Z1, Z2 et Z3 pour trois volumes différents (2,5 μ l/5 μ l/10 μ l)

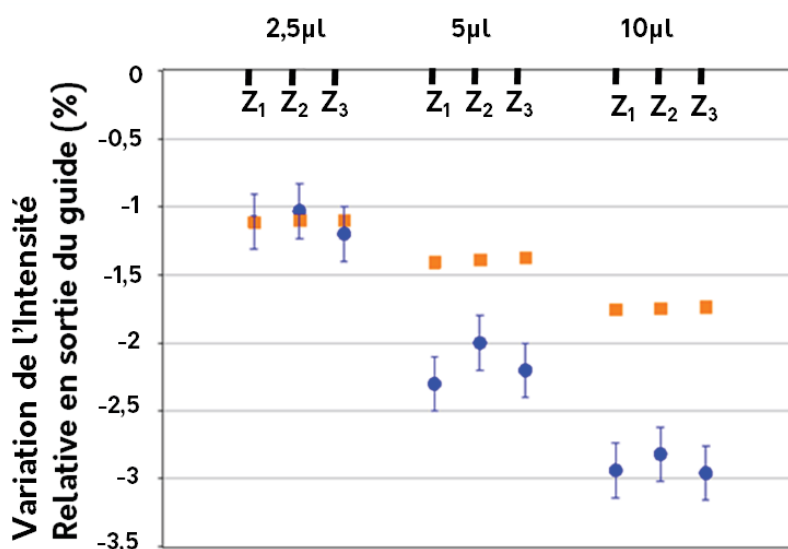


Figure D.5. Intensité relative en sortie de guide pour trois volumes de goutte différents (2,5 ; 5 et 10 μ l), et selon la position de la goutte déposée: proche de l'entrée du guide (points à gauche pour chaque volume), au centre du guide (points au centre pour chaque volume) et proche de la sortie du guide (points à droite pour chaque volume). Ronds bleus : valeurs expérimentales. Carrés orange : valeurs simulées x25 (voir paragraphe II.3).

I.4. Influence du nombre de gouttes déposées sur l'intensité relative en sortie de guide

Pour cette dernière étude, plusieurs gouttelettes de 2,5 μ l ont été déposées successivement, de sorte à observer l'influence du nombre de gouttes sur l'intensité relative en sortie de guide. Les résultats expérimentaux vs résultats simulés sont présentés sur la Figure D.6 (ronds bleus pour l'expérimentation et carrés orange pour la simulation). Comme déjà observé sur les Figures D.2 et D.5, l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées (multipliées du facteur 25 observé) est très faible pour les petits volumes. On observe par ailleurs que la diminution de l'intensité relative en sortie est d'autant plus importante que le nombre de gouttes déposées est important. Ce résultat est important pour espérer réaliser un capteur permettant la caractérisation d'un dépôt de gouttelettes.

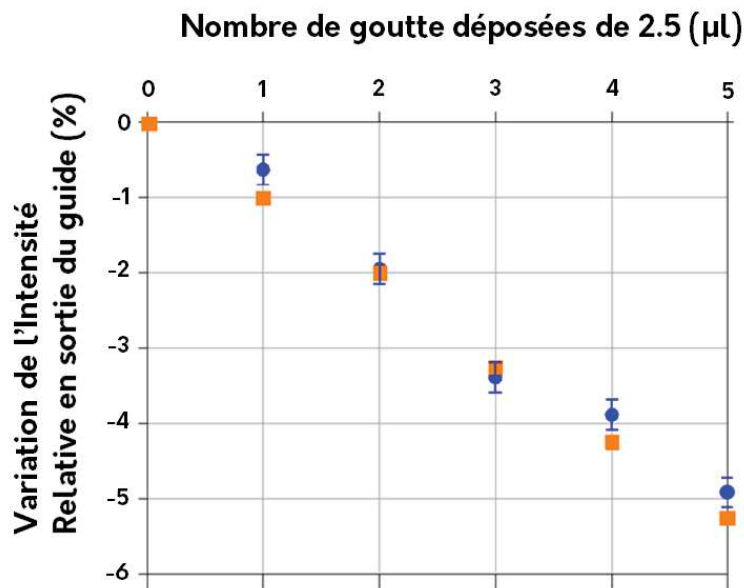


Figure D.6. Intensité relative en sortie de guide en fonction du nombre de gouttes de 2,5 μl déposées. Cercles bleus : points expérimentaux. Carrés orange : valeurs simulées (voir paragraphe II.3).

II. Mesure spectrophotométrique entre 1,2 et 2 μm

Contrairement à l'étude précédente effectuée à une seule longueur d'onde (1,55 μm), cette étude spectrophotométrique entre 1,2 et 2 μm a nécessité le développement d'un nouveau dispositif optique. Celui-ci est décrit dans le paragraphe II.1. Des spectres en transmission ont ensuite été enregistrés, avant dépôt et après dépôt de goutte, comme dans l'étude précédente.

Il est à noter que les expérimentations ont cette fois-ci été effectuées sur le composant référencé Ge-Se-Te 167-168 dans le Tableau C.4. Les spectres obtenus sont discutés dans le paragraphe II.2.

Comme il sera explicité dans le paragraphe II.2, les spectres bruts ont nécessité un traitement spécifique d'analyse multivariée. En effet les spectres constituent des observations que l'on appelle multivariées où les variables sont les longueurs d'onde. Une analyse en composantes principales (ACP) ainsi qu'une approche par méthode de régression des moindres carrés partiels (PLS) ont ainsi été appliquées aux données brutes, comme décrit respectivement dans les paragraphes II.3 et II.4.



II.1. Description du dispositif utilisé pour les mesures spectrophotométriques

Le banc optique développé pour cette étude est schématisé sur la Figure D.7. Il est équipé d'une source laser supercontinuum (SM-100 NIR ; LEUKOS) combinée à un générateur de signal (4422 ; SEFRAM). Un filtre passe-haut (FELH1150nm ; Thorlabs) permet d'adapter la gamme de transmission des guides d'ondes GeSeTe. Pour minimiser les pertes de couplage, une lentille de longueur focale 3,5 mm (87-127 AR ; optique Edmund) est utilisée pour focaliser le signal de la fibre supercontinuum à l'entrée du guide d'onde, avec une ouverture numérique de 0,4. L'échantillon est maintenu grâce à une pompe à vide (HWV001, THORLABS) sur une plate-forme de translation 3 axes (M-562 ; Newport). De plus, une lentille convexe (AL1815-C ; Thorlabs), servant de collimateur, est placée à 11 mm de la sortie des guides d'ondes. Ensuite ce faisceau passe par un séparateur de faisceau (BSF10-C, THORLABS) où 10 % de la lumière est réfléchi sur une caméra (WDY SMR S320-VS ; NIT) ce qui permet de contrôler l'injection dans le guide d'onde. Les 90 % restants du faisceau sont transmis à une lentille (AL1225 M-C ; Thorlabs) pour injecter la lumière dans le spectromètre à transformée de Fourier (UV-VIS-NIR TF ; ARCOptix). La plage spectrale choisie pour cette étude est comprise entre 1,2 et 2 μm .

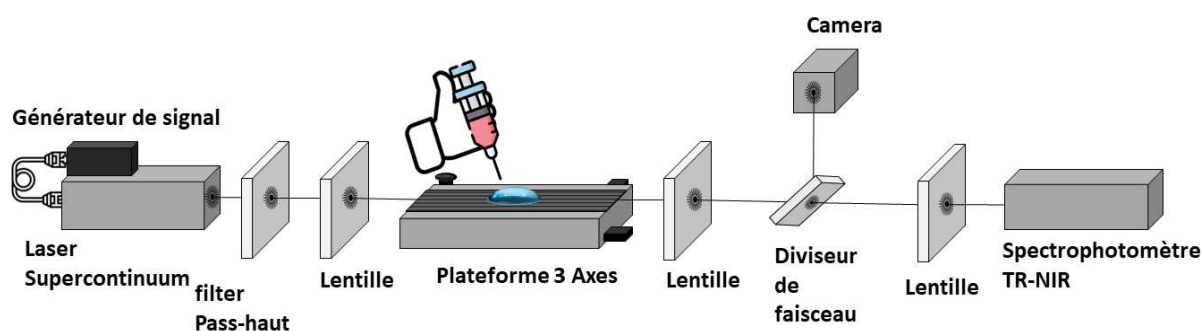


Figure D.7. Banc spectrophotométrique utilisé pour caractériser les dépôts de gouttelettes sur la surface des guides d'onde du composant Ge-Se-Te 167-168.

II.2. Acquisition des spectres

Contrairement à l'étude en mono-longueur d'onde, il est à noter qu'ici nous avons travaillé avec un guide d'onde large (35 μm), et donc multimode, de sorte à avoir en sortie une intensité lumineuse optimale. Par ailleurs, alors que pour la première étude effectuée à 1,55 μm , nous avons travaillé avec des volumes d'eau déminéralisée allant de 2 à 10 μl , pour cette étude spectrophotométrique, nous avons décidé de travailler avec des volumes plus petits, dans la gamme allant de 0,1 à 2,5 μl . L'idée était de vérifier la sensibilité de notre guide d'onde, et également de se rapprocher des tailles de gouttelettes pulvérisées dans les champs (de l'ordre du microlitre).



Nous avons également opté pour une étude plus fine, en faisant varier le volume par pas de 0,1 μl . Nous avons ainsi travaillé avec 25 volumes différents entre 0,1 et 2,5 μl .

À l'aide d'une micropipette, nous avons donc déposé des gouttelettes de volumes allant de 0,1 à 2,5 μl en surface du guide d'onde multimode de 35 μm de large.

Le spectre en sortie de guide a été enregistré avant et après chaque dépôt de goutte. L'échantillon a été séché à l'air sec entre chaque dépôt de gouttes, tout en s'assurant que la transmission du guide d'onde n'avait pas été altérée. 25 spectres ont ainsi été enregistrés, correspondant aux 25 volumes de goutte différents. L'expérience a par ailleurs été répétée 3 fois à trois dates différentes, donnant ainsi 3 séries de mesures (S1, S2 et S3), chacune des séries étant constituée de 25 spectres. Au total, 75 spectres ont donc été enregistrés.

Pour chaque spectre, la transmittance $T(\lambda)$ a été calculée selon l'équation Eq.D.1 où I_0 et I correspondent au spectre enregistré avant le dépôt des gouttes et après le dépôt de gouttes, respectivement. I_n correspond à l'intensité du spectre lorsque la source lumineuse est éteinte.

$$T(\lambda) = \frac{I(\lambda) - I_n(\lambda)}{I_0(\lambda) - I_n(\lambda)} \quad \text{éq.D.1}$$

Les 75 spectres de transmission relatifs (correspondant aux trois séries S1, S2 et S3) sont représentés sur la Figure D.8.

Ce que l'on remarque en premier dans la Figure D.8 est qu'il y a une certaine homogénéité dans les spectres : chacun d'entre eux présente un « creux » à environ 1450 nm, longueur d'onde correspondant à la bande d'absorption liée à l'énergie vibratoire de la liaison oxygène-hydrogène (O-H) dans l'eau. Quatre spectres sont tout de même un peu différents, et correspondent aux valeurs aberrantes qui seront rejetées par la suite, pour l'analyse multivariée.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces spectres bruts : le guide d'onde est sensible vis-à-vis du dépôt de gouttes d'eau, et ce dès le plus petit volume étudié, à savoir 0,1 μl . L'autre conclusion importante est qu'il n'y a en apparence pas de corrélation entre la transmittance mesurée et le volume de la goutte déposée. En effet, si l'on regarde l'insert de la Figure D.8, on se rend compte qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la valeur de la transmittance à 1,55 μm et le volume de la goutte, alors qu'on se serait attendu à avoir une transmittance d'autant plus faible que le volume de la goutte est important.

Pour aller plus loin, nous avons utilisé une analyse en composantes principales pour essayer d'extraire une information plus fine à partir de nos spectres bruts. Celle-ci est décrite dans le paragraphe II.3 suivant.

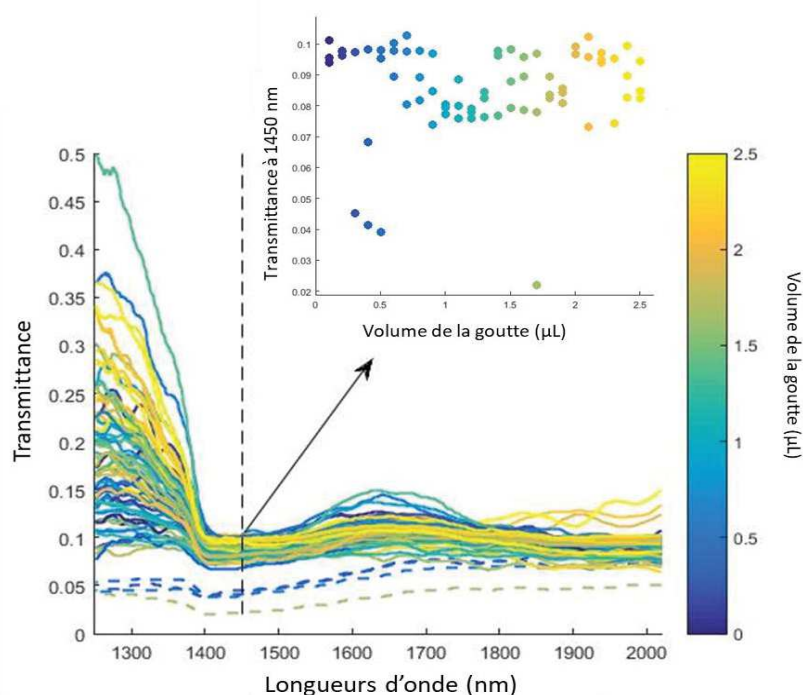


Figure D.8. Transmittances issues des 3 séries de mesures sur 25 volumes différents, dans la gamme allant de 0,1 à 2,5 μL . Les quatre spectres en pointillés (aberrants) seront écartés lors de l'analyse multivariée. En insert : valeurs de la transmittance à 1,45 μm , en fonction du volume des gouttes.

II.3. Analyse en composantes principales (ACP)

Comme explicité dans le paragraphe précédent, il n'y a pas de corrélation directe entre les spectres bruts et les volumes des gouttes déposées. Or les spectres enregistrés pour des volumes de gouttes identiques devraient être similaires ; inversement, les spectres devraient différer en fonction du volume, et la différence entre les spectres devrait être d'autant plus marquée que les écarts entre les volumes de gouttes sont grands.

Cependant, certains paramètres peuvent interférer sur la mesure, tels que la position de la goutte déposée sur le guide (on peut imaginer qu'elle peut être plus ou moins bien centrée sur la largeur du guide), la température de la pièce, ou encore la qualité de l'injection de la lumière. En effet, cette dernière peut varier en raison d'un mauvais alignement de l'échantillon entre des séries de mesures similaires ou de fluctuations des sources laser entre les spectres de référence (I_0) et les spectres mesurés (I).

Tous ces paramètres indépendants du volume de goutte déposée rendent difficile l'exploitation des spectres bruts. Une analyse en composantes principales (dont la méthode est décrite dans le paragraphe II.3.1) va aider à explorer les informations contenues dans le jeu de données.



Cela nous aidera par la suite à extraire l'information recherchée, à savoir l'influence du volume de goutte déposée sur la perte d'intensité en sortie de guide. Les résultats issus de l'ACP sont explicités dans le paragraphe II.3.2.

II.3.1. Description de la méthode ACP

Afin de traiter les spectres bruts, nous avons utilisé une méthode d'analyse multivariée : l'analyse en composantes principales, notée ACP. C'est une méthode de classification couramment utilisée qui présente différents avantages pour cette étude. Ne nécessitant pas de phase d'apprentissage (méthode non supervisée), celle-ci vise à explorer le jeu de données d'entrée. Cette méthode exploratoire permet donc de constater si les spectres mesurés forment des groupes distincts et s'il existe au sein du jeu de données des mesures anormalement éloignées du groupe de mesures que l'on pourra par la suite considérer comme mesures aberrantes.

Formulée pour la première fois par Karl Pearson (F.R.S, 1901) cette méthode a depuis largement été reprise. Elle a notamment contribué au développement de la chimiométrie à travers les travaux de (Wold et al., 1987). D'autres champs d'applications tels que la spectro-pluviométrie (Salles, 1995) ou le partitionnement des expressions génomique en biotechnologie (Ringnér, 2008) sollicitent cette méthode, jusqu'à l'étude paléo-climatologique de la Grèce ancienne (Sabatier and Campo, 1984). Mais dans notre cas d'étude, le choix de cette méthode a été consolidé par son usage dans l'analyse de données spectrales comme présentée dans les travaux (Mariano et al., 2014) et (Xu et al., 2019).

Pour détailler un peu plus, cette méthode consiste à décorréler les variables qui sont au départ liées entre elles. Plus simplement, cela consiste à créer de nouvelles variables à partir de combinaisons de variables existantes. Ces nouvelles variables sont dites décorrélées ou orthogonales entre elles. Les nouvelles variables formées sont appelées composantes principales (CP). Le nombre de composantes est limité au (rang-1) de la matrice. Ces variables sont projetées sur un espace réduit de dimension plus faible que le nombre de points d'acquisition des spectres (ces points d'acquisition représentant les longueurs d'onde des spectres enregistrés). Les composantes sont générées par ordre de composant faisant varier le plus le jeu donné. Les composantes principales sont générées selon leur impact décroissant sur la variation des données. Ainsi les premières composantes représentent les variables qui contribuent à la variation majoritaire du jeu de données.

Cela simplifie alors l'exploration du jeu de données. Ce nouveau référentiel formé par les composantes principales permet de mettre en évidence des valeurs aberrantes appelées « outliers », qui sont alors écartées de l'analyse, puis de déterminer des groupes d'observations.



L'ACP fournit des composantes principales qui sont des variables synthétiques qui résument les phénomènes sous-jacents au jeu de données (spectres enregistrés). C'est donc une pré-étape essentielle à toute analyse multivariée d'un jeu de données.

Dans la méthode d'analyse ACP, les spectres enregistrés pour chaque volume sont représentés sous forme matricielle. Cette matrice que l'on nomme X est de dimensions (N, P) où les N lignes représentent les observations (transmission lumineuse en sortie du guide d'onde) et où les P colonnes représentent les variables (longueurs d'onde des spectres) tel qu'il est noté sur l'équation D.2.

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & \cdots & X_{1P} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{N1} & \cdots & X_{NP} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. D.2}$$

Cette matrice X peut être décomposée selon l'équation Eq.D.3 suivante :

$$X = TP' + E \text{ avec } A = TP' \quad \text{Eq. D.3}$$

Elle peut aussi, comme présenté sur la Figure D.9, être décomposée en la somme de A termes, A étant le nombre de composantes principales expliquant la majeure partie des différences entre les spectres, et d'un terme résiduel correspondant au bruit.

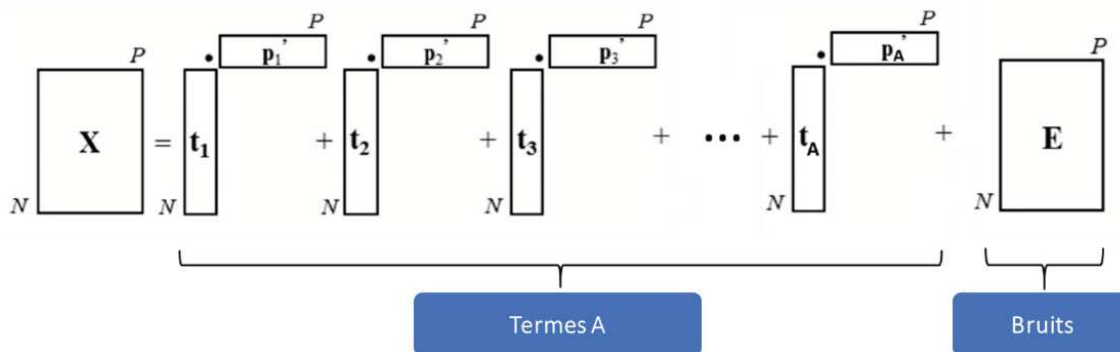
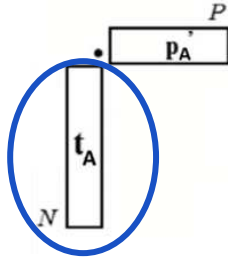


Figure D.9. Ecriture matricielle des données initiales selon le modèle d'analyse en composantes principales (ACP).

Comme on peut le voir dans la Figure D.9, chacun des A termes est lui-même le produit de deux vecteurs t_i et p_i' . Les vecteurs t_i (dont l'écriture matricielle est donnée dans l'équation Eq. D.4) sont appelés les « scores » et les vecteurs p_i' (dont l'écriture matricielle est donnée dans l'équation Eq. D.5) correspondent aux vecteurs transposés des p_i . Les vecteurs p_i correspondant aux « loadings » : ce sont les charges d'une composante principale dans l'espace initial des longueurs d'onde.

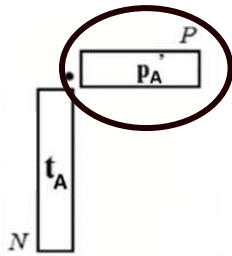


Ils correspondent donc à la contribution des variables dans la composante principale générée. Les A termes sont classés dans l'ordre décroissant du pourcentage de la variance expliquée entre les spectres enregistrés. Le « loading » p_1 est donc calculé pour maximiser la variance des spectres mesurés et ainsi de suite jusqu'au p_A , correspondant au « loading » le moins influent.



$$T = \begin{bmatrix} T_{11} & \cdots & T_{1A} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ T_{N1} & \cdots & T_{NA} \end{bmatrix} = [T_1 T_2 \dots T_A]$$

Eq. D.4



$$P = \begin{bmatrix} P_{11} & \cdots & P_{1A} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ P_{N1} & \cdots & P_{NA} \end{bmatrix} = [P_1 P_2 \dots P_A]$$

Eq. D.5

II.3.2. Résultats

Une analyse en composante principale telle que décrite dans le paragraphe précédent a été réalisée à l'aide de l'outil informatique MATLAB sur notre jeu de données constitué de 75 spectres, correspondant aux trois séries de mesures pour 25 volumes de gouttes différents. L'analyse a permis de mettre en évidence que deux composantes principales expliquaient 95,81 % de la variance entre les différents spectres enregistrés : la composante principale CP1 explique à elle seule 85,72 % de la variance, tandis que la composante principale CP2 explique les 10,09 % supplémentaires. En ce qui concerne les 4,19 % restants, ils ont été attribués à du bruit.

Une fois les composantes principales identifiées, nous avons projeté les différents spectres sur chacune des deux composantes principales CP1 et CP2 : nous avons ainsi obtenu les scores pour chaque spectre. La Figure D.10.a présente les scores relatifs à la composante principale CP1, tandis que la Figure D.11.a présente les scores relatifs à la composante principale CP2, et ce en fonction du volume des gouttes déposées. Il est à noter que les échantillons de 1 à 75 ont été classés en partant des volumes les plus petits (0,1 μl) vers les volumes les plus grands (2,5 μl), chaque volume étant représenté trois fois (puisque 3 séries de mesures ont été effectuées).



Nous avons également tracé les « loadings » en fonction de la longueur d'onde pour chaque composante principale (Figure D.10.b pour la composante principale CP1 et Figure D.11.b pour la CP2). Et pour finir, nous avons fait une projection des CP1 sur les CP2, générée à partir de l'ensemble des données tel qu'il est décrit sur la Figure D.13.

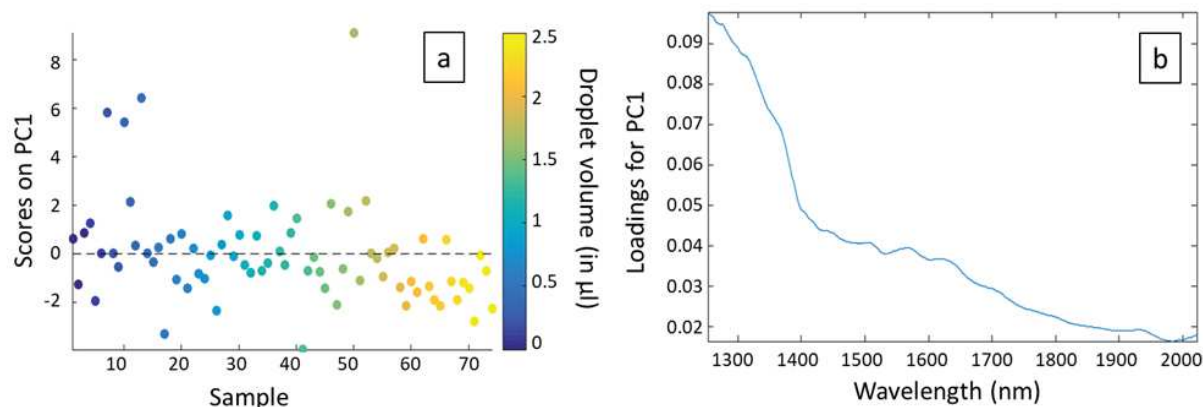


Figure D.10. Représentation des scores (a) et des loadings (b) relatifs à la CP1. Il faut noter que les échantillons 1 à 75 sont classés par volume croissant, indépendamment de la série de mesures (S1, S2 ou S3).

On observe sur la Figure D.10a les 4 points correspondant aux spectres atypiques que nous avons repérés dans la Figure D.8. Ces « outliers » sont probablement dus à des erreurs de mesure. Le reste des scores sur la CP1 sont répartis de manière assez homogène autour de l'axe correspondant à un score de 0. Cela signifie qu'il n'y a pas de corrélation entre la composante principale CP1 et le volume des gouttelettes. La variance principale entre les différents spectres n'est donc pas due à l'absorption de l'eau mais à des problèmes de mesure ou à des phénomènes physiques. Ceci est confirmé par l'allure des « loadings » pour cette composante principale CP1 (Figure D.10.b). En effet, on peut voir que les « loadings » pour la CP1 sont tous positifs et diminuent avec la longueur d'onde, indiquant que la CP1 est probablement corrélée aux pertes par injection et/ou aux pertes par propagation.

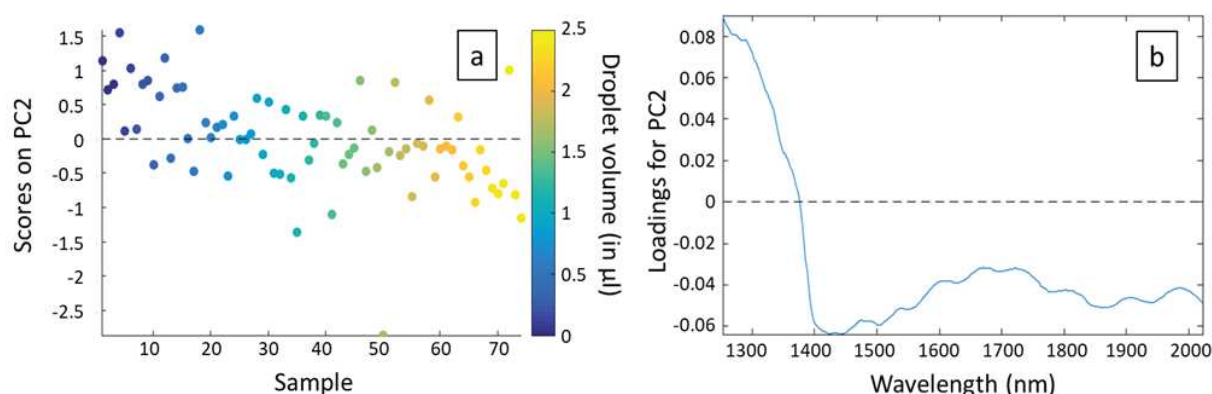


Figure D.11. Représentation des scores (a) et des loadings (b) relatifs à PC2. Les échantillons sont classés par volume croissant, indépendamment de la série de mesures (S1, S2 ou S3).

En ce qui concerne la Figure D.11.a, elle met en évidence la corrélation entre les scores sur la composante principale CP2 et les volumes de gouttes déposées.

En effet, même si l'effet n'est pas très prononcé, on peut remarquer que les scores sur la CP2 sont principalement positifs pour les faibles volumes, diminuent lorsque les volumes augmentent et sont principalement négatifs pour les volumes élevés. La composante principale CP2 est donc liée à l'absorption d'eau. Ce résultat est confirmé par l'allure des « loadings » pour la CP2 (Figure D.11.b). En effet, les « loadings » pour la CP2 en fonction de la longueur d'onde forment une courbe qui a une forte ressemblance avec le spectre d'absorption spécifique de l'eau : on y distingue en particulier un creux d'absorption élevé à environ 1450 nm et un second à environ 1940 nm. On remarque par ailleurs que les « loadings » sont négatifs dans le domaine spectral où l'eau absorbe.

Il est à noter également que les valeurs aberrantes observées dans la Figure D.10.a ne sont pas observées dans la D.11.a. Cela confirme le fait que ces « outliers » sont bien corrélés à des erreurs de mesures et non au volume des gouttelettes.

Dans la Figure D.12, qui correspond à la projection des scores CP2 sur CP1, on retrouve les valeurs aberrantes observées précédemment (Figures D.7 et D.10.a). Ces « outliers » seront supprimés du jeu de données pour l'établissement du modèle de prédiction (voir paragraphe II.4 suivant). La projection de CP2 sur CP1 nous permet de voir que, hormis les quatre « outliers », les résultats forment un nuage de points homogène où les groupes de points de mêmes volumes se chevauchent. Néanmoins, on retrouve la même tendance sur la CP2 que sur la Figure D.10.a, à savoir que les points correspondant aux faibles volumes sont principalement caractérisés par des scores positifs tandis que les points correspondant à des volumes élevés sont principalement caractérisés par des scores négatifs.

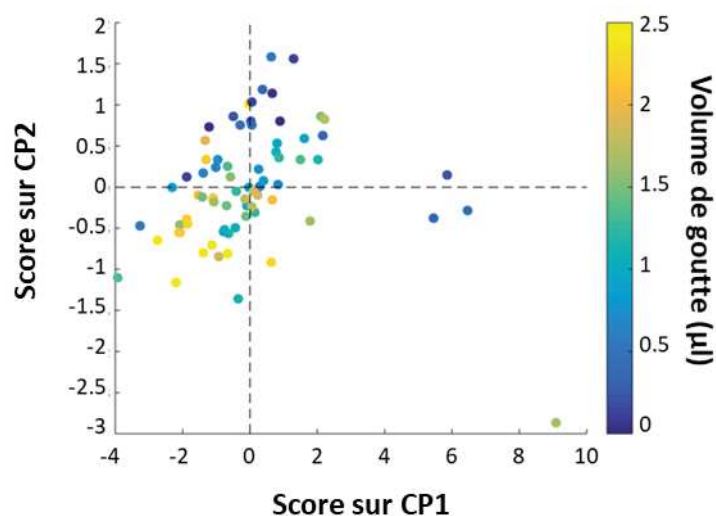


Figure D.12. Graphique des scores CP1 et CP2 du jeu de données.

On peut finalement conclure de l'ACP que 85,72 % des différences entre les spectres sont dues à des phénomènes physiques, alors que seulement 10,09 % des différences observées sont dues à la présence d'eau. Malheureusement, la mesure est donc plus sensible aux perturbations du système qu'à l'élément que l'on cherche à mesurer. Cela explique pourquoi il est difficile, à partir des spectres bruts, de voir la corrélation entre la transmittance et le volume des gouttes déposées. Ceci étant, l'analyse en composantes principales a permis de mettre en évidence que l'effet de volume est mesurable.

II.4. Modèle de prédiction

L'analyse en composantes principales ayant montré que l'effet du volume de goutte déposée était mesurable, nous avons décidé de réaliser un modèle de prédiction du volume de goutte. L'objectif de ce modèle est de pouvoir remonter au volume de goutte déposée à partir d'un spectre brut donné. Il s'agit, pour réaliser ce modèle, d'utiliser le jeu de données obtenu précédemment, autrement dit les données issues des 75 spectres enregistrés sur 25 volumes de goutte différents entre 0,1 et 2,5 μl , et de procéder à une régression des moindres carrés partiels (modèle PLS). Cette méthode est explicitée dans le paragraphe II.4.1, tandis que les résultats obtenus sont résumés dans le paragraphe II.4.2 suivant.



II.4.1. Description du modèle de régression des moindres carrés (PLS)

En spectrométrie proche infrarouge, la régression des moindres carrés partiels (PLS) est la méthode de régression la plus courante pour traiter les données multivariées. Elle a été énoncée pour la première fois à travers les travaux de (WOLD, 1966) puis a été plus amplement développée dans (Wold et al., 2001a, 2001b) ainsi que dans (Martens and Næs, 1992; Tenenhaus, 1998). Cette méthode itérative relie les données spectrales aux variables mesurées et est adaptée pour des applications prédictives. À la différence de la méthode ACP, la méthode PLS est supervisée car elle nécessite une phase d'étalonnage. Mais elle est sous d'autres aspects similaire à la méthode ACP car elle calcule aussi la covariance entre des variables. La régression PLS maximise la variance de la matrice prédictive X et maximise la corrélation entre X et la variable à expliquer Y en calculant ce qu'on appelle des variables latentes (LVs). Les matrices X et Y peuvent s'écrire selon les équations D.6 et D.7 suivantes :

$$\begin{cases} X = TP' + E \\ Y = UR' + F \end{cases} \quad \text{Eqs. (D.6 et D.7)}$$

Les matrices P et R représentent les « loadings » des matrices X et Y . Ici il existe une relation linéaire entre les coordonnées factorielles T et U appelés scores de X et Y . U est donnée par l'équation. D.8 :

$$U = TD + H \quad \text{Eq. D.8}$$

À noter que D est une matrice diagonale et que la matrice Y s'écrit sous la forme de l'équation D.9 :

$$Y = TR' + F^* \quad \text{Eq. D.9}$$

Où les matrices E , F , F^* et H sont les matrices résiduelles.

Dans le cas de notre étude, les spectres initialement enregistrés en transmittance ont tout d'abord été convertis en absorbance $[-\log T(\lambda)]$. Afin de réduire le bruit sur les spectres enregistrés, ils ont ensuite été lissés en utilisant un algorithme de Savitzky-Golay avec un polynôme du second ordre et 15 points (Savitzky and Golay, 1964). Ensuite, afin de supprimer la ligne de base, un prétraitement de type SNV (Standard Normale Variation) a été appliquée (Barnes et al., 1989).



Le nombre de variables latentes a été déterminé en comparant les performances au moyen d'une validation croisée (leave-one-out)(Wold, 1978). Cette méthode dite de « cross validation » permet de déterminer un nombre optimal de variables latentes en évaluant l'exactitude des prédictions d'un modèle ayant un nombre croissant de variables latentes.

Dans notre étude la matrice du jeu de données est divisée en deux parties, l'une va servir d'échantillon pour construire le modèle calibration (2/3 de notre jeu de données) et l'autre va servir d'échantillon de prédiction pour estimer les erreurs de prédiction.

La qualité des performances de validations croisées (en utilisant les ensembles S1 et S2) et de la prédiction (en utilisant l'ensemble indépendant S3) a été évaluée par le nombre de variables latentes (LV) utilisées dans les modèles, le coefficient de détermination R^2 , l'erreur standard de validation croisée (SECV) ainsi que l'erreur standard de prédiction (SEP) corrigée du biais.

Un schéma récapitulatif des différentes étapes appliquées aux spectres enregistrés afin de construire le modèle prédictif est décrit sur la Figure D.13.

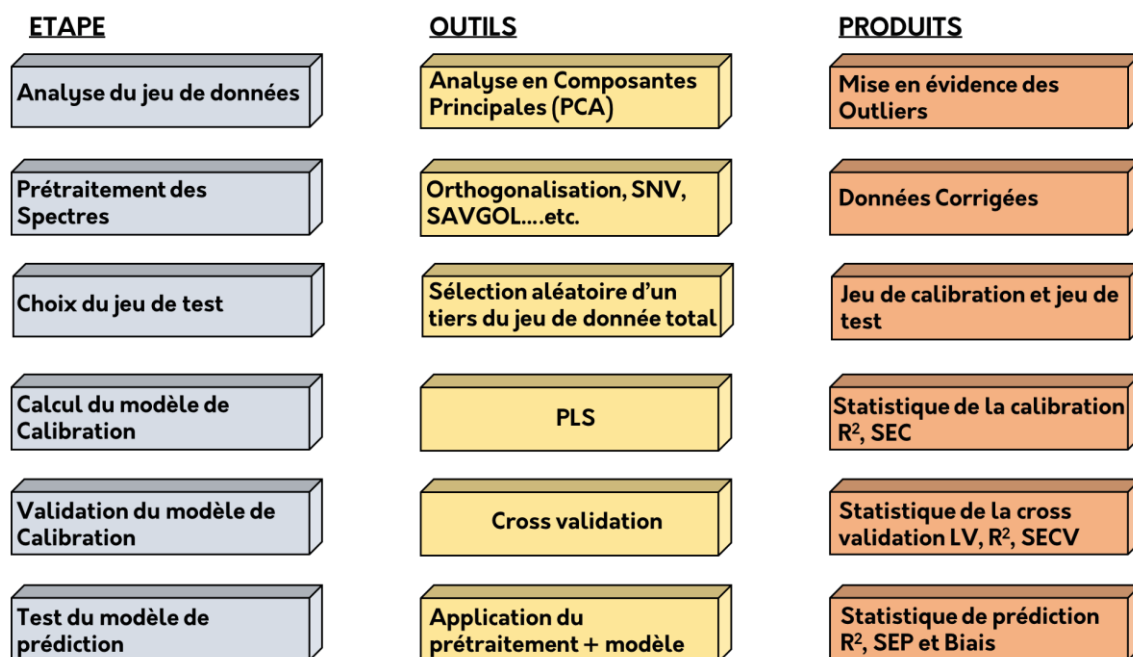


Figure D.13. Récapitulatif des étapes suivies pour construire le modèle prédictif.



II.4.2. Résultats

Nous avons utilisé la PLS pour essayer de prédire le volume des gouttes déposées sur le guide d'onde, et ce à partir des spectres enregistrés en sortie du guide.

Le modèle a été établi en utilisant le jeu de données issues des seules séries de mesures S1 et S2 (soit à partir des données de 50 spectres), et après avoir écarté les valeurs aberrantes (« outliers »). Les résultats obtenus pour ce modèle de calibration sont présentés sur la Figure D.14 où les volumes prédits obtenus sont tracés en fonction des valeurs réelles. On peut déduire de ces résultats les performances métrologiques du système (laser + sonde + détecteur + modèle). La répétabilité est donnée par l'erreur-type de validation croisée (SECV) ou la variance, l'exactitude est donnée par le biais et la précision par le coefficient de corrélation R^2 . Pour le modèle de calibration, le R^2 obtenu est égal à 0,803, le biais est de 0,00508 et la variance est de 0,299 μl . On en déduit que la variance impacte le modèle de calibration ce qui limite sa précision, puisque la plupart des variances expliquées sont dues aux perturbations physiques qui ont lieu lors de la mesure exprimée par la composante principale (CP1). Cela limite donc le processus d'apprentissage.

La faible valeur du biais peut être interprétée comme le fait que la variance de S1 et S2 est symétrique et a peu d'impact sur l'erreur moyenne. Le résultat est donc assez encourageant.

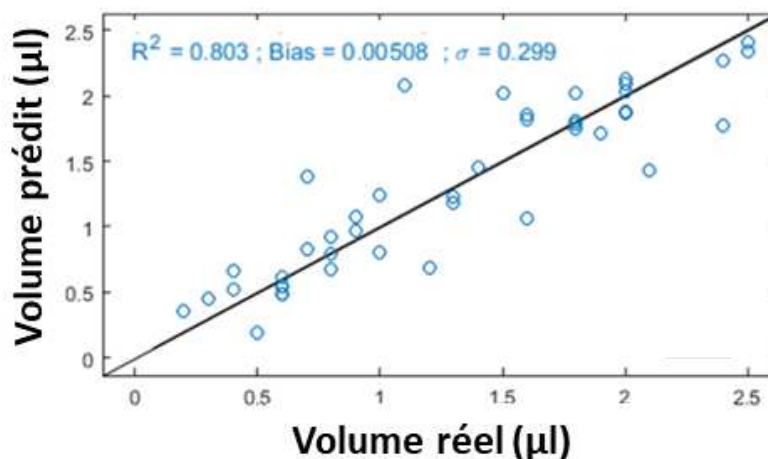


Figure D.14. Performance du modèle de calibration établi à partir du modèle issu des séries S1 et S2 et testé sur ces mêmes séries de mesures : tracé des volumes prédits en fonction des volumes réels.



Après avoir construit le modèle de calibration sur les mesures issues des séries S1 et S2 nous allons tester ce modèle sur un jeu de données indépendantes, à savoir les 25 spectres de la série S3. Les volumes prédits obtenus sont reportés en fonction des volumes réels sur la Figure D.15. Le coefficient de corrélation obtenu est de 0,665 et l'erreur-type de prédiction ou la variance du volume prédit est passée de 0,299 à 0,391 μl . Le biais est maintenant 50 fois plus fort (à une valeur de -0,105), ce qui a un impact négatif sur le R^2 .

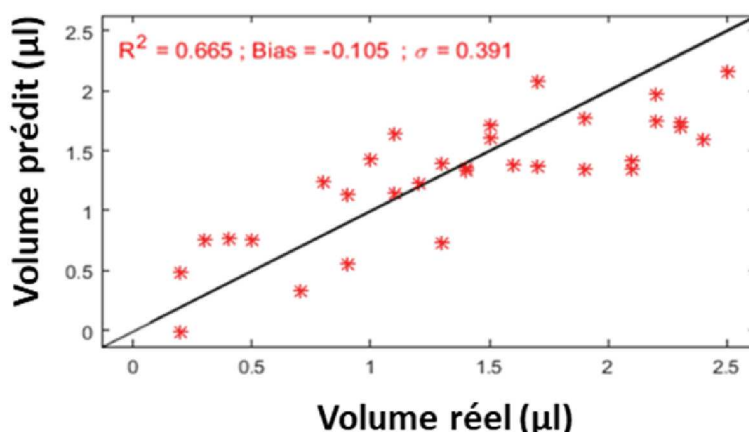


Figure D. 15. Performance du modèle de calibration établi à partir des données issues des séries S1 et S2 et testé sur ces mêmes séries de mesures : tracé des volumes prédits en fonction des volumes réels.

La baisse du coefficient de corrélation (0,665) n'est pas due au volume de goutte déposée mais aux conditions expérimentales, c.-à-d. à la qualité d'injection de lumière au sein du guide d'onde, à la position des gouttes sur la surface du guide d'onde, etc. Le principal élément à améliorer est sans doute l'injection de la lumière. Celle-ci pourrait être optimisée et rendue plus robuste en optimisant le choix de la plage de longueurs d'ondes étudiée et en réduisant les perturbations mécaniques pouvant impacter la qualité et l'alignement de l'injection. D'autre part, la température peut modifier légèrement l'étendue du champ évanescent, le contrôle thermique permettrait de quantifier la variance expliquée par la température. Pour finir, la position latérale de la goutte modifie la surface d'interaction entre la goutte d'eau et la lumière ce qui fait donc varier le signal en sortie. Cet effet peut être étudié en visualisant la position de la gouttelette et peut être limité en mesurant la transmission d'une série de guides d'ondes proches (distance de quelques microns ou dizaines de microns) sur lesquels la gouttelette est déposée.

En somme, en diminuant la variance physique, la variance expliquée par la présence de la goutte augmenterait ce qui pourrait améliorer le processus d'apprentissage conduisant vers un meilleur modèle.



De plus, augmenter le nombre de mesures, et donc utiliser un jeu de données plus riche, améliorerait le processus d'apprentissage et améliorerait les performances des prédictions en conditions réelles. La précision de prédiction obtenue de 66,5 % pourrait ainsi être augmentée et la variance de 0,39 μL pourrait être réduite.

Les résultats obtenus sont très positifs. On peut atteindre une résolution de l'ordre du μL ou moins. Cette résolution est primordiale si on souhaite caractériser des dépôts de pulvérisation.



Références

Barnes, R.J., Dhanoa, M.S., and Lister, S.J. (1989). Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Appl. Spectrosc.* 43, 772–777.

F.R.S, K.P. (1901). LIII. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* 2, 559–572.

Mariano, K., Braga, R., Horgan, G., Ferreira, D., and Safadi, T. (2014). Principal component analysis in the spectral analysis of the dynamic laser speckle patterns. *J. Eur. Opt. Soc. Rapid Publ.* 9, 14009.

Martens, H., and Næs, T. (1992). *Multivariate Calibration* (John Wiley & Sons).

Ringnér, M. (2008). What is principal component analysis? *Nat. Biotechnol.* 26, 303–304.

Sabatier, R., and Campo, M.V. (1984). L'analyse en composantes principales de variables instrumentales appliquée à l'estimation des paléoclimats de la Grèce, il y a 18 000 ans. *Bull. Société Bot. Fr. Actual. Bot.* 131, 85–96.

Salles, C. (1995). *Analyse microphysique de la pluie au sol : mesures par spectro-pluviomètre optique et méthodes statistiques d'analyse spectrale et de simulation numérique*. Thèse. Grenoble 1.

Savitzky, A., and Golay, M.J.E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.* 36, 1627–1639.

Tenenhaus, M. (1998). *La régression PLS: théorie et pratique* (Editions TECHNIP).

WOLD, H. (1966). Estimation of principal components and related models by iterative least squares. *Multivar. Anal.* 391–420.

Wold, S. (1978). Cross-Validatory Estimation of the Number of Components in Factor and Principal Components Models. *Technometrics* 20, 397–405.

Wold, S., Esbensen, K., and Geladi, P. (1987). Principal component analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2, 37–52.

Wold, S., Sjöström, M., and Eriksson, L. (2001a). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 58, 109–130.

Wold, S., Trygg, J., Berglund, A., and Antti, H. (2001b). Some recent developments in PLS modeling. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 58, 131–150.

Xu, J.-L., Gobrecht, A., Héran, D., Gorretta, N., Coque, M., Gowen, A.A., Bendoula, R., and Sun, D.-W. (2019). A polarized hyperspectral imaging system for in vivo detection: Multiple applications in sunflower leaf analysis. *Comput. Electron. Agric.* 158, 258–270.

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Depuis plusieurs années, de nombreux efforts sont mis en œuvre pour tenter de réduire l'usage des produits phytosanitaires. Parmi les solutions envisagées, l'une consiste à optimiser la phase de pulvérisation des intrants sur les cultures, avec pour objectif d'augmenter le rendement de la dose reçue par rapport à la dose émise. Cette phase d'optimisation nécessite cependant des outils de caractérisation des flux de gouttelettes en sortie des buses d'une part et des dépôts de pulvérisation sur les feuilles d'autre part. C'est dans le cadre de la recherche d'un outil pour caractériser les dépôts de pulvérisation que s'est inscrit ce travail de thèse. Les techniques utilisées actuellement restent en effet insuffisantes en termes de précision et de résolution. Par ailleurs, la majorité d'entre elles font appel à l'utilisation de papier hydro-sensible, et sont très couteuses en temps.

La solution d'optique guidée que nous avons envisagée consiste en la détection des perturbations liées au dépôt de gouttelettes d'eau (principal constituant des pesticides) à la surface d'un guide d'onde, de sorte à être en mesure de remonter au volume des gouttes déposées. L'hypothèse émise au départ est le fait que l'eau allait absorber une partie de la lumière transmise au travers le guide d'onde, via l'existence d'un champ évanescent. Notre choix de structures guidantes s'est porté sur les guides d'onde nervurés, appelés guides d'onde RIB, et la technologie retenue pour les fabriquer est l'empilement et la gravure de couches. Le choix des matériaux s'est quant à lui porté sur les verres chalcogénures, et en particulier sur le système ternaire Ge-Se-Te, largement étudié dans la thèse de Mai VU THI. Deux compositions ($\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$) ont été retenues, offrant à la fois une bonne stabilité thermique et un domaine de transparence allant de 1 à 16 μm . Ce domaine est très intéressant puisqu'il permet d'utiliser les bancs de caractérisation optique équipés aux longueurs d'onde des télécommunications ($\lambda = 1,3$ et $1,55 \mu\text{m}$) tout en ouvrant la porte du domaine du moyen infrarouge où l'eau a plusieurs raies d'absorption caractéristiques.

Ce travail de thèse a donc consisté en la réalisation de guides d'onde RIB à base de couches minces chalcogénures puis en l'étude de leur réponse vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau sur leur surface. Le manuscrit a été divisé en quatre chapitres.

Le chapitre A a permis de rappeler les problématiques liées à l'usage des produits phytosanitaires et à rendre compte des efforts mis en œuvre pour limiter leur usage au maximum. Il a également permis de faire l'état des lieux des techniques existantes pour caractériser les gouttelettes en sortie des buses des pulvérisateurs et les dépôts de pulvérisation. Ensuite, ce chapitre a été l'occasion de rappeler le principe de fonctionnement des capteurs, d'en donner quelques exemples et de présenter les capteurs particuliers que sont les capteurs à champ évanescent. Il a enfin permis de



donner un éclairage sur deux techniques exploitées dans le cadre de la thèse, à savoir la spectroscopie proche infrarouge et l'analyse multivariée, avant de conclure sur les objectifs de la thèse.

Le chapitre B de ce manuscrit a quant à lui énoncé les principes théoriques de l'optique guidée. Il a en particulier introduit la notion de pertes optiques puis celle de champ évanescent, notion indispensable pour comprendre les interactions entre les guides d'onde et le milieu environnant. Il a également permis de justifier notre choix des structures RIB. Enfin, le chapitre B a porté sur les résultats issus des étapes de simulation. Le premier résultat des simulations a été l'identification d'une structure RIB attractive, à savoir offrant un guidage monomode à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, permettant un bon coupage de la lumière en entrée et étant caractérisée par un champ évanescent suffisamment important pour pouvoir espérer une interaction avec les gouttelettes d'eau. Le deuxième résultat des simulations a été la mise en évidence de la réponse des guides vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau. En admettant que le coefficient d'absorption de l'eau à $1,55 \mu\text{m}$ était de 50 cm^{-1} , les simulations ont montré que la réponse devait être d'autant plus importante que le volume et le nombre des gouttes déposées étaient importants.

Le chapitre C a ensuite été dédié à la présentation des différentes étapes de fabrication des composants, ainsi qu'à la vérification de toutes leurs caractéristiques. Les deux couches minces de compositions théoriques $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{65}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ ont été déposées par co-évaporation thermique, puis la couche de $\text{Ge}_{25}\text{Se}_{55}\text{Te}_{20}$ a été gravée par usinage ionique après une étape de photolithographie. Si les épaisseurs des deux couches et la profondeur de gravure mesurées ont été en accord avec les valeurs visées, les compositions des couches ont été légèrement différentes. Cependant la différence d'indices de réfraction entre les deux couches est restée de l'ordre de grandeur attendu, à savoir $\Delta n \sim 0,1$, valeur permettant de garantir le fonctionnement des guides d'onde. Et en effet, la caractérisation optique à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ a permis de vérifier le guidage effectif des guides d'onde RIB fabriqués.

Le chapitre D a conclu le manuscrit en présentant les résultats expérimentaux concernant la réponse des guides d'onde RIB vis-à-vis du dépôt de gouttelettes d'eau. Deux types d'expérimentations y ont été décrites. Les guides d'onde RIB ont tout d'abord été testés à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, de sorte à vérifier les prédictions issues des simulations. Comme attendu, le dépôt de gouttelettes s'est traduit par une diminution de l'intensité lumineuse, attestant de l'existence d'interactions entre l'eau et une partie du champ évanescent. Comme prédit, la diminution a été d'autant plus grande que le volume et le nombre des gouttes étaient importants. Les écarts entre la simulation et les résultats expérimentaux ont en partie pu être expliqués par la forme des gouttelettes : si des gouttes semi-sphériques ont été utilisées pour la simulation, des gouttes semi-ellipsoïdales ont été observées expérimentalement. Un facteur 25 ayant dû être appliqué pour faire coller simulation et expériences n'a toutefois pas



encore pu être explicité. Les guides d'onde RIB ont ensuite été testés sur un banc spectrophotométrique, fonctionnant de 1,2 à 2 μm , gamme de longueurs d'onde où se situent deux bandes d'absorption caractéristiques de l'eau (1,44 et 1,99 μm). Les expériences ont permis de confirmer l'observation de l'effet lié au dépôt des gouttelettes, avec l'apparition des bandes d'absorption de l'eau sur le spectre en sortie de guide. En revanche, les spectres bruts obtenus n'ont pas permis une corrélation directe avec le volume des gouttes déposées. Il a fallu, pour extraire l'information souhaitée, utiliser des outils d'analyse multivariée. Le jeu de données constitué des spectres enregistrés a été analysé par la méthode ACP (analyse en composantes principales). Celle-ci a montré que 10,09% de la variance spectrale était liés à la taille des gouttelettes et que 85,72% était liés au bruit de la mesure. Un modèle de prédiction a ensuite été établi à partir du jeu de données afin d'estimer le volume des gouttes déposées sur le guide d'ondes. Les premiers résultats ont montré que ce modèle permettait de remonter au volume des gouttes déposées à 0,39 μl près.

Pour conclure, les résultats de cette thèse sont très encourageants et ouvrent des perspectives de développement de micro-capteurs optiques à base de guides d'onde RIB pour la caractérisation des dépôts de pulvérisation agricole. Pour aller plus loin, différents points peuvent toutefois être améliorés. En particulier, il est impératif d'établir une procédure de préparation des faces d'entrée et de sortie qui soit plus fiable. Comme indiqué dans le manuscrit, un certain nombre de composants réalisés n'ont en effet pas pu être testés optiquement, le clivage ayant endommagé les guides d'onde, rendant impossible l'injection de la lumière. Durant la thèse, différentes pistes ont été étudiées pour pallier ce problème de préparation des faces d'entrée et de sortie. Par exemple, un outil d'aide au clivage a été imaginé puis réalisé en impression 3D. Cet outil permet de stabiliser le composant pendant la découpe à l'aide d'une pointe diamant. Celle-ci est par ailleurs maintenue fixée au-dessus du composant, de sorte à éviter toute déviation et à garantir une entaille bien perpendiculaire à la surface, d'un bout à l'autre du composant. Cet outil a été réalisé durant les derniers mois de la thèse et n'a donc pas pu être éprouvé. Très récemment, de nouveaux composants ont également été réalisés en utilisant une autre procédure : cette fois, les substrats de silicium ont été prédécoupés sur quelques dizaines de micromètres de profondeur sur la face arrière, et ce avant le dépôt des couches chalcogénures. Cette prédécoupe a été effectuée en salle blanche, en utilisant un dispositif spécifique appelé DISCO DAD où une lame vient prédécouper le substrat de silicium sur chaque bord à une profondeur donnée. Après dépôt des deux couches tampon et de cœur, photolithographie et gravure, il a ainsi suffi d'appliquer une très faible pression pour que le clivage opère. Les faces d'entrée et de sortie se sont avérées être beaucoup plus propres et ce de façon beaucoup plus reproductible. C'est donc une piste à poursuivre pour espérer réaliser des composants exploitables.



Une connectivisation active par matrice de fibres optiques pourra ensuite être réalisée, de sorte à être en mesure d'aligner les composants plus facilement à une source et un détecteur. Une stabilisation mécanique de la connectique dans une résine par moulage à injection pourra également être envisagée, tout comme une connexion avec des sources et des photodétecteurs. Une fois les dispositifs rendus plus robustes, de nouvelles séries de mesure pourront être réalisées. Dans ce cas, on pourra espérer augmenter la part de la variance spectrale liée à la présence de gouttelettes à la surface des guides, et donc améliorer la valeur de 10,09 % obtenue dans le cadre de la thèse. En multipliant les expériences, on pourra également affiner les modèles de prédiction, et espérer obtenir une meilleure précision sur la prédiction des volumes.

Il restera à tester les composants dans des conditions s'approchant des conditions réelles, de sorte à pouvoir valider la technologie.

Conférences

- Anis Taleb Bendiab, Caroline Vigreux, Raphael Escalier, R. K. Kribich, A. Ducanchez, R. Bendoula, Optical sensor for the characterization of the agricultural spraying deposit «New engineering concepts for a valued agriculture (EurAgEng) 2018», Wageningen, Pays-Bas, 08-12 /07/ 2018.
- Anis Taleb Bendiab, Caroline Vigreux, Raphael Escalier, R. K. Kribich, A. Ducanchez, R. Bendoula, Optical sensor for the characterization of the agricultural spraying deposit «JNOG Optique Toulouse 2018», Toulouse, France, 03-06 /07/ 2018.
- Anis Taleb Bendiab, Maxime Ryckewaert, Daphné Heran, Raphael Escalier, R. K. Kribich, A. Ducanchez, Caroline Vigreux, R. Bendoula, Toulouse, France « LOW-COST SENSORS AND MICROSYSTEMS FOR ENVIRONMENT MONITORING" 21/05/2019»
- Anis Taleb Bendiab, Maxime Ryckewaert, Daphné Heran, Raphael Escalier, R. K. Kribich, A. Ducanchez, Caroline Vigreux, R. Bendoula, «Conference EFITA Rhodes, Greece 27-29 / 06/2019»

Publications

- Taleb Bendiab, M. Bathily, C. Vigreux, R. Escalier, A. Pradel, R. K. Kribich and R. Bendoula, Chalcogenide rib waveguides for the characterization of spray deposits, 0925-3467 Optical materials. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.021>
- Taleb Bendiab, Maxime Ryckewaert, Daphné Heran, C. Vigreux, R. Escalier, A. Pradel, R. K. Kribich and R. Bendoula, Optical sensor combined with chemometric methods for the spray deposits characterization. <https://doi.org/10.3390/s19194168>

Remerciement

Tout d'abord, mes plus sincères remerciements vont à mes directeurs de thèse Caroline Vigreux et Ryad Bendoula sans qui je n'aurais pu mener cette thèse jusqu'au bout. Leurs soutien et bienveillance ont rythmé ces trois années de doctorat. Je ne tarirai pas d'éloge quant à vos qualités scientifique et humaine qui ont fait de ce projet de recherche une croisière agréable et intellectuellement stimulante. Et surtout merci de m'avoir supporté durant ces trois ans. Un grand merci aussi à Raphaël Kribich pour son appui scientifique et ses larges connaissances en optique qui ont été essentielles et indispensables à l'élaboration de cette thèse. Je souhaite témoigner ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté de rapporter et de participer à cette soutenance de thèse.

Il me sera difficile de remercier tout le monde sans faire d'oubli, mais cette thèse s'est nourri de l'aide de nombreuses personnes grâce à qui j'ai pu mener ce projet à son terme. Merci Raphaël Escalier de m'avoir initié au dépôt de couches mais surtout merci d'avoir accompagné ces sessions de sympathie, de discussions diverses et variées et surtout d'exercice physique car le nettoyage du bâti n'a pas toujours été une mince affaire !

Je remercie tous les gens de l'atelier David, Gérard et Jean François pour leur générosité sans fin. Merci à Jean Philippe pour ta gentillesse, tes encouragements et toutes ces discussions vélo que j'ai adoré. Je remercie toutes personnes du bâtiment Minea de façon générale, vous avez tous été bienveillant et accueillant envers moi ! un grand merci à tous les membres d'ITAP et de l'ICGM pour leur sympathie et leur aide au quotidien.

Ah que de belles rencontres durant ces trois années ! Daphné, Maxime, Julien et Anice vous êtes les premières personnes que j'ai rencontrées en arrivant, vous êtes aussi brillants scientifiquement qu'humainement vous avez été un soutien sans faille pour moi et je vous en serai toujours reconnaissant. J'ai beaucoup appris de vous et je me permets de vous considérer comme plus que de simples collègues, mais comme de vrais amis. Maxime Metz, ah sacré toi, j'ai failli t'oublier tu en fais partie aussi bien évidemment ! Belal, aussi, tu es arrivé plus tard dans l'équation mais ta sympathie et ta gentillesse méritent amplement mes remerciements. PS : vas-y molo sur les croissants ! Bruno, la crème de la crème ! merci à toi pour ces moments qui n'ont jamais manqué de rires. Merci à Léa et Heloise pour tous ces vendredis gras ainsi que pour votre bonne humeur au quotidien.

Un grand merci à mes amis, mes frères, l'équipe des vénéneux ; Cyril, Gaël et Brice. Des high kick en l'air de la chouffe et des éclats de rire, voilà de quoi s'alimente notre amitié ! Même dans les quatre coins de la planète vous êtes toujours présents et ça, ça n'a pas de prix. Je remercie aussi Mehdi mon frère, mon bras droit, une amitié à toute épreuve. T'as été là depuis le début, merci infiniment. En amitié, en musique ou en science t'as toujours su « me surprendre » !

Manon, ma copilote et partenaire de vie, je ne te remercierais jamais assez pour ton soutien infailible. Tu as su trouver les bons mots au bon moment et tu m'as prêté main forte lors des moments les plus difficiles. Tes relectures et ton phrasé m'ont été essentiel pour rédiger ce manuscrit. Des pitas au bord de mer à Rhodes aux chevilles qui flanchent au sentier des douaniers tu as enrichi ces dernières années de souvenirs inoubliables. Tu pourras toujours compter sur moi. Skedouche !!!!



Enfin, je tiens à remercier mon oncle Djaoued et ma tante Arbia qui m'ont accueilli à ma venue en France et qui ont été mes parents de substitution à Montpellier. J'aurais mis un emoji cœur ici si je pouvais ! Merci à mes parents sans qui tout cela n'aurait pas pu exister et que je n'ai malheureusement pas pu avoir auprès de moi durant cette fin de thèse, mais votre soutien n'a jamais faibli. Vous m'avez toujours soutenu quelque soient mes choix et je vous en serai reconnaissant à vie ! merci à mes sœurs chéries Ahlem et Wafaa qui m'ont toujours témoigné affection et tendresse.