



HAL
open science

Micro-concentrateurs de lumière à base de métamatériaux polymères pour la détection infrarouge

Johnny Moughames

► **To cite this version:**

Johnny Moughames. Micro-concentrateurs de lumière à base de métamatériaux polymères pour la détection infrarouge. Optique / photonique. Université de Technologie de Troyes; Université Libanaise, 2016. Français. NNT : 2016TROY0023 . tel-03361924

HAL Id: tel-03361924

<https://theses.hal.science/tel-03361924>

Submitted on 1 Oct 2021

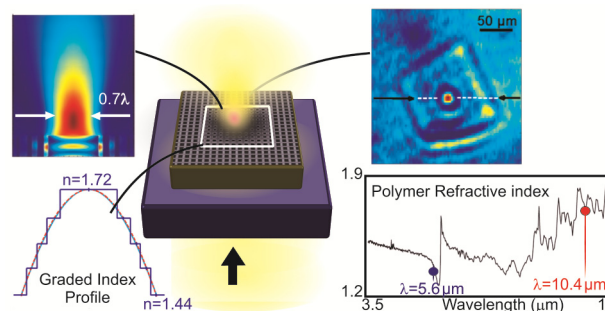
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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
de doctorat
de l'UTT

Johnny MOUGHAMES

Micro-concentrateurs de lumière à base de métamatériaux polymères pour la détection infrarouge



Spécialité :
Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

2016TROY0023

Année 2016

Thèse en cotutelle avec l'Université Libanaise – Beyrouth - Liban



THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES

Spécialité : MATERIAUX, MECANIQUE, OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIE

présentée et soutenue par

Johnny MOUGHAMES

le 13 juillet 2016

Micro-concentrateurs de lumière à base de métamatériaux polymères pour la détection infrarouge

JURY

M. P. BALDECK	DIRECTEUR DE RECHERCHE CNRS	Président
M. A. BRUYANT	MAITRE DE CONFERENCES	Directeur de thèse
M. B. GALLAS	CHARGE DE RECHERCHE CNRS - HDR	Rapporteur
M. Z. HERRO	PROFESSEUR	Directeur de thèse
M. M. TABBAL	FULL PROFESSOR	Rapporteur
M. D. ZAOUK	PROFESSEUR	Examineur

Personnalité invitée

M. S. JRADI	PROFESSEUR ASSISTANT UTT
-------------	--------------------------

Remerciements

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme. A l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincu que la thèse est loin d'être un travail solitaire. En effet, je n'aurais jamais pu réaliser ce travail doctoral sans le soutien d'un grand nombre de personnes dont la générosité, la bonne humeur et l'intérêt manifestés à l'égard de ma recherche m'ont permis de progresser dans cette phase délicate de "l'apprenti-chercheur".

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Monsieur Aurélien BRUYANT et Monsieur Ziad HERRO, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour leurs multiples conseils et pour toutes les heures qu'ils ont consacrées à diriger cette recherche. Leur compétence, leur rigueur scientifique et leur clairvoyance m'ont beaucoup appris. Ils ont été et resteront les moteurs de mon travail de chercheur. Je suis ravi d'avoir travaillé en leur compagnie car outre leur appui scientifique, ils ont toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. Je tiens à remercier Monsieur Safi JRADI pour avoir accepté de participer à mon Jury de thèse et pour sa participation scientifique ainsi que le temps qu'il a consacré à ma recherche et à ma rédaction. Les nombreuses discussions que nous avons eues ainsi que ses conseils sont pour beaucoup dans le résultat final de ce travail.

Monsieur Bruno GALLAS et Monsieur Malek TABBAL m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ma thèse, et je les en remercie, de même que pour leur participation au Jury. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissant. Je remercie également Monsieur Patrice BALDECK pour l'honneur qu'il m'a fait d'être dans mon Jury de thèse. Monsieur Doumit ZAOUK m'a fait l'honneur de participer au Jury de soutenance; je l'en remercie profondément. J'adresse aussi mes remerciements à Madame Zeinab SAAD, Professeur à l'Université Libanaise et ancienne Doyenne de l'école doctorale de l'UL et Monsieur Fawaz EL OMAR, Professeur à l'Université Libanaise et Doyen de l'école doctorale de l'UL, et Monsieur Régis LENGELLÉ Professeur et Directeur de l'école doctorale de l'UTT pour avoir mis en place la convention de thèse en cotutelle du réseau CNRS Libanais avec l'UL, et l'UTT permettant ainsi des séjours entre le Liban et la France et une collaboration entre les deux pays et précisément entre les deux universités, et pour leurs équipes talentueuses qui ont su gérer nos demandes.

Mes remerciements vont aussi à mes amis. Je remercie encore toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées pendant ces trois ans pour la bonne ambiance de travail mais également pour les nombreux bons moments passés ensemble. Ils m'ont permis d'oublier momentanément le travail dans des soirées, repas, sorties vélo et autres.

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille. Malgré mon éloignement d'eux, leur confiance, leur tendresse, leur amour me portent et me guident tous les jours. Merci pour avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Merci à toutes et à tous.

The spirit of metamaterials is to design materials with new and unusual optical properties. In that enterprise only our imagination and creativity set the limits.

C.M. SOUKOULIS



Avec les *pioneers* du domaine de Métamatériau.

De gauche à droite : Johnny MOUGHAMES; Pr. David R. SMITH; Sir John PENDRY
(Oxford 2015).

Table des matières

Résumé / Abstract	1
Introduction Générale	3
1. Introduction aux métamatériaux et aux micro-lentilles	11
1.1. Introduction	11
1.2. Métamatériaux à indice négatif et lentille “parfaite”	13
1.3. Lentilles à gradient d’indice (GRIN)	26
1.4. Lentilles GRIN à base de métamatériaux	32
1.5. Techniques de fabrication	35
1.6. Conclusion et approche retenue	40
2. Design et simulation	43
2.1. Généralités et contraintes expérimentales	43
2.2. Lentille de Wood à distribution d’indice SH continue	47
2.2.1. Simulation EM pour des dimensions microniques	49
2.2.2. Distance de travail du concentrateur et effet de taille	51
2.3. Introduction au design des micro-concentrateurs structurés	55

2.4.	Design de micro-concentrateurs structuré autour de $10 \mu m$	59
2.4.1.	Exemple de design pour une résine négative ($10 \mu m$)	59
2.4.2.	Exemple de design pour une résine positive ($10 \mu m$)	62
2.5.	Design de micro-concentrateurs structurés autour de $5 \mu m$	65
2.5.1.	Exemple de design pour une résine positive	66
2.5.2.	Exemple de design pour une résine négative	67
2.6.	Ajout d'un élément plasmonique	69
2.7.	Conclusion	71
3.	Structuration par lithographie 3D	73
3.1.	Introduction	73
3.1.1.	Lithographie à deux photons (TPL) pour la réalisation de MM . . .	73
3.1.2.	Principe de la lithographie à deux photons (TPL)	75
3.1.3.	Généralités sur la photopolymérisation	79
3.2.	Partie Expérimentale	83
3.2.1.	Description des résines utilisées	83
3.2.2.	Procédure de microfabrication	84
3.2.3.	Caractérisations structurales des échantillons :	92
3.3.	Résultats et discussions	94
3.3.1.	Etude de la résine PPI	94
3.3.2.	Etude de la structuration de la résine IPI10	110
3.3.3.	Réalisation du concentrateur IR avec la résine IPI10	113
3.3.4.	Etude de la structuration de la résine positive « AZ9260 »	127
3.4.	Conclusion	143

4. Caractérisation infrarouge des micro-lentilles	145
4.1. Analyse préliminaire des résines utilisées	145
4.1.1. Spectre de transmission FTIR	147
4.1.2. Indices de réfraction des résines	149
4.1.3. Discussion sur les constantes optiques des résines	154
4.2. Montage de caractérisation infrarouge	158
4.3. Caractérisation Infrarouge des micro-concentrateurs	161
4.3.1. Concentrateurs à résine négative: Caractérisation à 10370 <i>nm</i> . . .	161
4.3.2. Concentrateurs à résine négative : caractérisation à 5670 <i>nm</i>	171
4.3.3. Caractérisation d'un concentrateur à résine positive	176
4.4. Conclusion	178
Conclusion Générale et Perspectives	181
A. Distribution radiale d'indice: alternative au profil SH	185
B. Validité des simulations 2D	191
C. Réalisation du concentrateur sur des substrats à haut indice de réfraction	197
D. Concentrateurs 3D finis continu et discrétisé	211
Bibliographie	217

Résumé

Dans cette thèse, nous développons des micro-concentrateurs de lumière en vue d'applications dans l'infrarouge. Les optiques, plates, de dimensions comparables à la longueur d'onde, sont formées d'une couche micronique de métamatériau, constituée de polymère structuré par des trous d'air. Une focalisation dans la zone de Fresnel des structures est recherchée en réalisant un gradient d'indice, obtenu en variant le diamètre des inclusions d'air (de $\lambda/20$ à $\lambda/8$). Des simulations électromagnétiques sont d'abord effectuées pour valider un design. La fabrication de ces concentrateurs repose sur la structuration d'une couche de photorésine à l'aide d'une technique de lithographie optique 3D à deux photons. Les mesures obtenues par l'imagerie infrarouge des structures montrent l'obtention d'une focalisation en accord avec les simulations pour un volume de concentrateur de $1,5\lambda^3$, en dépit de l'absorption résiduelle de la résine choisie. Les structures proposées sont invariantes dans la direction axiale et peu épaisses, et peuvent donc être transférées dans d'autres types de matériaux ayant des indices de réfraction plus importants, comme le silicium. Les structures proposées peuvent également servir de plateforme pour réaliser un confinement sub-longueur d'onde par l'ajout d'antennes plasmoniques.

Abstract

In this thesis, we develop flat light concentrators for infrared applications. The structures have dimensions comparable with the wavelength and are made of a metamaterial layer (few microns) made of polymer with air holes inclusions. Light focusing in the Fresnel zone of the structures is achieved by a gradient index profile obtained by chirping the holes diameter (from $\lambda/20$ to $\lambda/8$). Electromagnetic simulations are first performed to validate a design. The fabrication of these concentrators is then made by direct laser writing using a 3D two-photon lithography technique. Infrared imaging of the structures reveals a clear focusing of the infrared light for concentrators volume as small as $1.5\lambda^3$, in agreement with the electromagnetic simulations. Considering that the metamaterial concentrator slabs are invariant in the axial direction and not too thick, similar structures can be transferred in transparent substrates such as silicon using deep reactive ion etching. A subwavelength light confinement can also be exploited by adding plasmonic antenna on the top surface of the flat concentrators.

Introduction Générale

En électromagnétisme, les métamatériaux (MM) sont des matériaux formés d'éléments arrangés périodiquement ou apériodiquement, ayant des dimensions nettement plus petites que la longueur d'onde lumineuse incidente. A la différence des matériaux massifs traditionnellement utilisés en optoélectronique, comme le silicium ou le germanium, dont la structure est fixe, les MM peuvent présenter une réponse optique "sur demande" en jouant sur la géométrie et la nature des cellules ou méta-atomes les composant. Proposés théoriquement, dans un premier temps, par Pendry en 1999, la première démonstration expérimentale suivit l'année suivante (Smith et al. en 2000). Après 15 années de développement, les MM représentent aujourd'hui un domaine de recherche fécond couvrant un large éventail applicatif, notamment pour la réalisation de super-lentilles, l'obtention de lumière lente, le stockage de données, les commutation optiques...

Initialement cantonnés aux larges longueurs d'ondes (micro-onde et terahertz), les progrès en matière de nano-fabrication permettent aujourd'hui de fabriquer des motifs élémentaires submicroniques sur de larges dimensions. On peut penser par exemple aux méthodes holographiques ou d'auto-assemblage. Ainsi, des MM relativement bien contrôlés ont pu être réalisés pour des applications dans l'infrarouge (IR) lointain, moyen et proche, voire parfois dans le visible. Si les MM pour le visible restent problématiques du point de vue

de leur fabrication, l'infrarouge moyen, plus accessible aux méthodes modernes de fabrication, représente à lui seul un vaste domaine applicatif, pour l'imagerie d'une part mais aussi compte tenu du besoin croissant de capteurs spectroscopiques intégrés IR, pour la détection de gaz, d'huiles, de pathogènes, etc.

L'infrarouge est en effet le domaine spectral permettant le plus aisément l'identification chimique, car correspondant aux transitions ro-vibrationnelles des molécules. Néanmoins, plusieurs contraintes peuvent être mentionnées. Pour détecter un analyte en faible concentration, la lumière doit interagir fortement avec le milieu à analyser, ce qui implique typiquement des longueurs de propagation lumineuse importante au sein du milieu à analyser. C'est notamment le cas dans des milieux dilués (gazeux), où suivant la molécule recherchée, la propagation doit s'effectuer sur plusieurs mètres ou dizaine de mètres pour obtenir une sensibilité suffisante en spectroscopie d'absorption. Ce problème est typiquement résolu par la mise en œuvre de cavités optiques IR performantes, de petites dimensions, et en travaillant sur les pics d'absorption IR les plus intenses des molécules d'intérêt. Des problèmes similaires peuvent se poser pour la détection IR de bio-marqueurs, à l'aide de système sonde/cible de type anticorps/antigène. Dans ce cas aussi, une sensibilité importante est envisageable en faisant résonner la lumière au voisinage des anticorps, par exemple en déposant ces anticorps sur des résonateurs plasmoniques.

Dans ce contexte, les MM apparaissent assez naturellement comme des matériaux de choix pour augmenter l'interaction lumière-matière au sein de dispositifs intégrés. Les MM, de part leur flexibilité, peuvent en effet être conçus pour produire de fortes résonances de champ aux longueurs d'ondes d'intérêt, et ils peuvent aussi posséder une grande surface spécifique, ou porosité en raison de leur structuration.

Cependant, c'est un autre aspect applicatif des MM, tout aussi important qui nous a

intéressé dans ce travail de thèse. La mise en œuvre de système infrarouge de détection se heurte typiquement au faible rapport signal à bruit en en raison du bruit thermique, ce qui nécessite la mise en œuvre de système de refroidissement onéreux et encombrant. Le bruit thermique du détecteur est un problème majeur qui peut néanmoins être combattu en diminuant le volume V du détecteur (le bruit thermique étant proportionnel à V) ce qui permet alors d'envisager la mise en œuvre de détecteurs bas coût et non refroidi pour des applications d'imagerie ou de capteurs. En diminuant la surface active du détecteur, le bruit d'obscurité chute alors et le rapport signal à bruit est largement augmenté, à condition toutefois que le détecteur perçoive une valeur similaire de flux incident. Pour conserver ce flux, il est donc nécessaire de focaliser, c'est à dire de concentrer la lumière incidente sur la zone active ainsi réduite. Se pose alors à nouveau un problème de coût et d'espace lié à la mise en œuvre d'un système de focalisation performant, surtout si un imageur IR bidimensionnel est mis en œuvre.

Pour répondre à ce problème, un effort important est mené pour intégrer des fonctions optiques directement au niveau du pixel du détecteur ("Pixel Level Processing", PLP) et notamment une fonction de focalisation efficace. Dans l'optique de réaliser une matrice de micro-lentilles, l'approche "lentilles à gradient d'indice" (GRIN) semble apporter une plus grande souplesse dans la mesure où les lentilles via cette approche peuvent être plates. Néanmoins la réalisation de micro-lentilles extrêmement intégrées, c'est-à-dire de taille comparable au pixel, de très courte focale, et de grande efficacité reste un challenge d'actualité.

Dans ce contexte, nous nous sommes attelés dans ce travail de thèse à réaliser un concentrateur IR à base de MM, analogue aux lentilles de GRIN et qui soit, au moins sur le principe, compatible avec une approche PLP. Le but applicatif de ce développement étant

idéalement de surclasser les performances photométriques des détecteurs IR ou encore de permettre la mise en œuvre de détecteurs non refroidit plus performant.

Dans ce travail, la fabrication des MM IR est basée sur une nano/micro-ingénierie d'une couche de matrice de polymère à l'aide d'une technique de lithographie 3D à deux photons. L'efficacité finale des dispositifs est caractérisée en utilisant une caméra CCD (*charge coupled device*) infrarouge 2D. Comme possible perspective à ce travail, nous évoquons la possibilité de transférer les structures vers du silicium pour former des MM "tout silicium" mais aussi d'intégrer, à ces concentrateurs de lumière, une lentille plasmonique supplémentaire pouvant permettre une exaltation supérieure.

Ce travail est au croisement des *MM* et des *lentilles GRIN*. Le premier chapitre (Introduction aux métamatériaux et aux micro-lentilles) de ce manuscrit fournit donc le contexte général relatif aux MM et aux lentilles GRIN. Concernant les MM, nous évoquons brièvement les concepts fondateurs principalement démontrés aux basses fréquences du spectre électromagnétiques, et des réalisations plus récentes aux fréquences nécessitant une structuration très fines (IR/NIR/Vis). Nous rappelons que deux verrous technologiques freinent encore le développement des métamatériaux : les pertes par absorption et les contraintes technologiques qui limitent les réalisations à des structures essentiellement planaires.

Dans le deuxième chapitre (Design et simulation), nous introduisons le design adopté pour nos structures. Celui-ci consiste en une couche épaisse de polymère, structurée par des trous, dans le but d'obtenir radialement une distribution d'indice de type sécante hyperbolique. Une étude numérique permet d'évaluer les facteurs d'exaltation théorique accessibles par cette approche pour des concentrateurs de taille comparable à celle de la longueur d'onde. Par rapport à une distribution continue d'indice, l'effet de la struc-

turation sub-longueur d'onde est évalué. Pour les paramètres choisis, ces simulations électromagnétiques montrent sans ambiguïté un effet de focalisation dans le voisinage immédiat du micro-concentrateur.

Le troisième chapitre (Structuration par lithographie 3D) est consacré à la fabrication. Le système d'écriture directe avec un laser femtoseconde (FsDLW) y est décrit. Celui-ci permet la polymérisation à deux photons de différents photopolymères. Nous nous concentrons sur deux types de photorésines consistant en une résine positive commerciale et une résine négative de type PETA, développée au laboratoire. Une étude est en particulier menée pour déterminer la résolution spatiale optimum accessible en termes de largeur de ligne d'écriture, en fonction de la puissance du laser incident et de la vitesse d'écriture.

Le quatrième chapitre (Caractérisation infrarouge des micro-lentilles) constitue l'aboutissement de ce travail et présente essentiellement la caractérisation des concentrateurs fonctionnels dans l'infrarouge, réalisés pour fonctionner autour de $10\ \mu\text{m}$ et $5.5\ \mu\text{m}$ environ.

1. Introduction aux métamatériaux et aux micro-lentilles

Au cours de cette thèse, nous nous proposons de réaliser expérimentalement des concentrateurs de lumière de très faibles dimensions, en profitant de la flexibilité offerte par les métamatériaux. Notre approche consistera d'abord à utiliser des métamatériaux essentiellement non métalliques pour s'affranchir autant que possible des problèmes d'absorption. Les concentrateurs de lumière envisagés s'apparentent donc, dans une certaine mesure, à des lentilles à gradient d'indice connues sous l'acronyme anglais GRIN Lens pour "GRadient INdex lens". Dans ce premier chapitre nous introduisons donc brièvement le concept de métamatériaux optiques et nous présentons les principales approches expérimentales permettant, par ce biais, de réaliser des microlentilles ultra-compactes.

1.1. Introduction

Des métamatériaux optiques existent depuis la fin de l'antiquité au moins, au sein de "rubis dorés", des verres dichroïques réalisés par les romains, obtenus en dispersant dans le verre des colloïdes d'or et d'argent de dimensions nanométriques (50-70 nm). On suppose sans certitude que les colloïdes provenaient de poussières métalliques broyées finement,

plus ou moins volontairement, au cours du procédé. Aujourd'hui, le mérite essentiel des métamatériaux optiques est de pouvoir obtenir des propriétés électromagnétiques inédites grâce à des structurations sub-longueur d'onde spécifiques. Parmi ces propriétés uniques, il faut mentionner aussitôt la possibilité d'obtenir conjointement une permittivité électrique effective ε négative, et une perméabilité magnétique μ effective également négative. En combinant ces deux propriétés nous pouvons obtenir un indice de réfraction négatif. Un intérêt assez immédiat des MM à indice négatif, est qu'une lentille plate composée d'un tel matériau peut produire une "lentille parfaite". Le terme "parfait" fut ensuite l'objet de débats, mais c'est sans doute, cette capacité, qui a au début des années 2000 relancé activement le domaine des MM optiques, et qui leur a donné de nouvelles lettres de noblesse.

Outre des constantes optiques négatives, diverses propriétés inédites sont recherchées. A titre d'exemple, nous pouvons ici en citer quelques une, comme le stockage optique¹, le camouflage², la réalisation de super-lentilles³, un contrôle de la polarisation avec des couches fines de MM chiraux⁴, etc.

Notre travail ayant pour but de focaliser de manière efficace une lumière incidente à l'aide de MM, nous décrivons ci-après le concept de *lentille "parfaite"* obtenu avec un *indice négatif* et les limites de cette approche. Nous présentons ensuite un aperçu des

1. Il s'agit de ralentir la lumière aux travers de MM résonants [1], au sein de dispositifs optiques miniaturisés.

2. L'idée est essentiellement de cacher certaines régions, que la lumière contourne [2]. La réalisation de MM anisotropes avec $0 < \varepsilon < 1$ et / ou $0 < \mu < 1$ peut être utilisé pour du camouflage optique, des "métasurfaces" ont été proposées dans ce but [3].

3. En particulier, des MM possédant une dispersion dite hyperbolique peuvent être mis à profit pour convertir des ondes évanescente en ondes radiatives, dans le but de dépasser la limite de diffraction conventionnelle [4][5].

4. Des dispositifs compacts à base de MM peuvent ainsi séparer des polarisations orthogonales, jouer le rôle de lame d'ondes etc.[6]. En particulier, des MM chiraux peuvent avoir un indice négatif, sans avoir nécessairement ε et / ou μ négatifs et permettent d'obtenir une activité optique et un dichroïsme circulaire [7].

réalisations actuelles, avant de nous concentrer sur les approches diélectriques permettant une focalisation.

1.2. Métamatériaux à indice négatif et lentille “parfaite”

Un métamatériau possédant un indice négatif, également qualifié de matériau main gauche, possède une permittivité ε et une perméabilité μ négatives. Vitesses de groupes et vitesses de phases y sont opposées⁵. Ces matériaux n’existent pas “naturellement” et doivent être façonnés. Veselago, en 1968 [8], était le premier à avancer théoriquement la possibilité d’obtenir un matériau ayant un indice négatif, en considérant que l’indice de réfraction est non pas donné par la relation $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ mais par:

$$n = \pm\sqrt{\varepsilon\mu}$$

où le signe moins est obtenu lorsque perméabilité μ et permittivité ε sont toutes deux négatives sur un intervalle de fréquence. Beaucoup d’efforts ont finalement conduit à la première structure de MM à indice négatif réalisée par Smith en 2000 [9], reconnue sans ambiguïté comme le premier matériau moderne “main gauche”.

Il fallu d’abord attendre l’année 1996, pour que John Pendry publie un premier article suggérant qu’un réseau de fils structurés périodiquement (représenté dans la Fig. 1.1-a), puisse se comporter comme un milieu plasmonique [10], c’est à dire un milieu où la permittivité effective devient négative (comportement métallique) en deçà d’une certaine fréquence, analogue à la fréquence plasma d’un métal.

5. Le vecteur de Poynting donnant la direction du flux d’énergie est indépendant de ε et μ et ne change donc pas de direction. En revanche dans un matériau main gauche, la direction du vecteur d’onde \mathbf{k} est inversée, le trièdre $(\mathbf{k}, \mathbf{E}, \mathbf{H})$ n’est plus direct.

La permittivité effective idéale d'un tel milieu est ainsi décrite par $\varepsilon_{eff} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ avec ω_p la fréquence angulaire du plasma et ω la fréquence angulaire de l'onde considérée⁶.

En 1999, J. Pendry proposa que des boucles conductrices dites SRR (*Split Ring Resonator pour l'anglais*) représentée sur la Fig. 1.1-b pourraient se comporter cette fois comme un milieu magnétique artificiel [11] caractérisé par une perméabilité négative sur une gamme de fréquence. La perméabilité effective idéale d'un tel milieu, obtenue également par une théorie de milieu effectif, est dans ce cas décrite par: $\mu_{eff} = 1 - \frac{F\omega_p^2}{\omega^2 - \omega_0^2}$ où F est un facteur de remplissage et ω_0 , la fréquence angulaire de résonance.

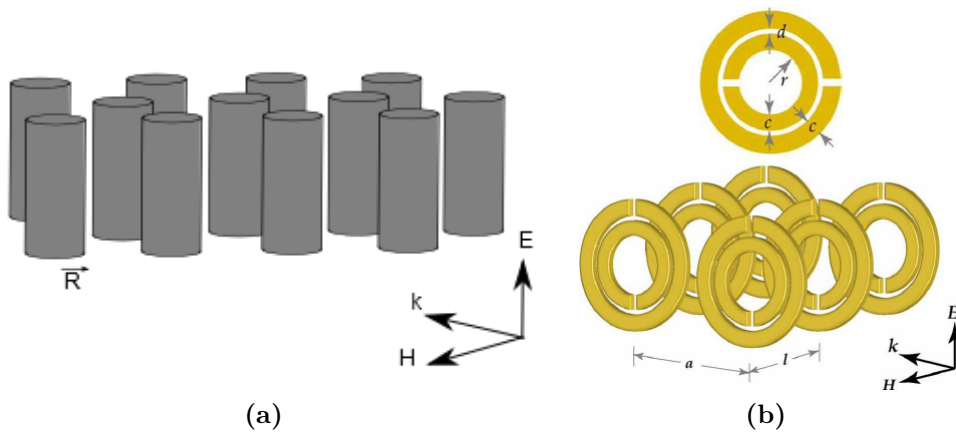


Figure 1.1. – (a) Structure de réseau de fils; (b) Structure SRR.

Cette description prévoit ainsi une perméabilité effective $\mu_{eff} < 0$ au voisinage de la résonance. Expérimentalement, ce comportement fut identifié en mesurant l'atténuation de l'onde transmise à travers le matériau composé de SRR. Compte tenu des dimensions mises en jeu, cette expérience fut réalisée dans le domaine micro-onde, en mesurant des spectres de réflexion et de transmission. Les résultats font apparaître un gap, une opacité,

6. En négligeant la partie imaginaire de la permittivité comme il est souvent fait pour introduire les propriétés plasmoniques des métaux.

dans la transmission, autour de la fréquence prévue.

Un premier test fut réalisé par Smith *et al.* [9]. L'idée était de mesurer la transmission à travers un réseau formé des deux structures, SRR et fils couplés. La Fig. 1.2-a présente la structure fabriquée et son spectre de transmission représenté dans la Fig. 1.2-b. Pour la structure composée de fils, un comportement métallique est observé: le matériau est opaque sur toute la plage de fréquence considérée, la permittivité étant négative. Pour la structure faite de SRR, une opacité est mesurée sur une plage étroite de fréquence. Lorsque les deux structures sont associées, le système redevient transparent dans une bande étroite de fréquence autour de 5 GHz. Ce résultat vérifiait, sur cette plage fréquentielle, la réalisation d'un matériau à indice négatif pour une direction de propagation.

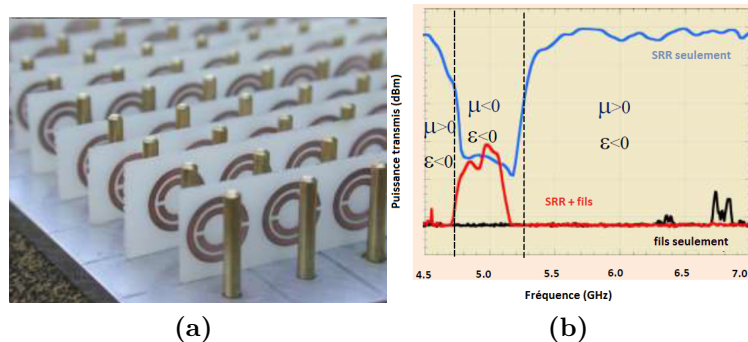


Figure 1.2. – (a) Métamatériaux composés de SRR et de fils ayant un indice négatif; (b) Puissance détectée lors d’une mesure de transmission à travers trois échantillons contenant chacun un réseau de fils, un réseau de SRR et un réseau de SRR+fils. *Adaptée de [9]*

En 2001, la même équipe propose finalement une version bidimensionnelle de ces structures, agencée de manière à obtenir un indice négatif dans les deux directions orthogonales du plan de l'échantillon [12].

Lentilles “parfaites” La lentille parfaite est proposée dès l’article de Veselago, qui considère une lentille formée d’un matériau à indice négatif représentée dans la Fig. 1.3, et plus précisément d’un indice $n = -1$.

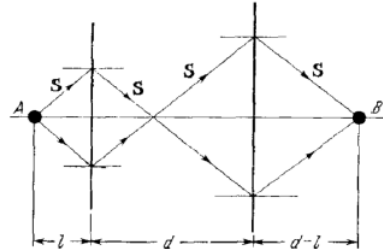


FIG. 4. Passage of rays of light through a plate of thickness d made of a left-handed substance. A – source of radiation; B – detector of radiation.

Figure 1.3. – Représentation de la lentille à indice négatif proposé par Veselago, en 1968. *Adaptée de [8]*

L’optique géométrique reposant sur les lois de Snell-Descartes, montre qu’au passage d’un simple dioptre plan d’indice positif, l’image d’un point est typiquement une tâche. Autrement dit, un dioptre plan introduit des aberrations géométriques. Cette tâche est virtuelle, c’est à dire située dans le milieu objet. Dans le cas $n > 0$, la tâche se réduit à un point, uniquement dans le cas limite où les deux indices objet et images sont identiques, c’est à dire $n = 1$ pour un dioptre dans l’air.

Si l’indice est négatif, la construction de Snell-Descartes modifie sensiblement ce résultat, l’angle des rayons réfractés est inversé: le dioptre fait converger les rayons dans le milieu image. Dans le cas où $n = -1$, le dioptre est un plan de symétrie pour les rayons et ceux-ci convergent tous, sans aberration vers un même point. On a donc une lentille plate dénuée d’aberration. La réalisation de cette lentille, appelée lentille parfaite, a donc été naturellement proposée par Pendry [13]. Elle permet de plus d’éliminer les rayons

habituellement réfléchis au niveau de l’interface, les indices étant identiques en valeur absolue de part et d’autre. Plus exactement formulé, l’impédance des deux milieux objet et image est adaptée ce qui conduit à une réflexion nulle⁷.

Cependant, un système dénué d’aberration n’en demeure pas moins limité en résolution. Ce sont en effet les ondes évanescentes, non propagatives, qui contiennent les détails sub-longueur d’onde d’un objet, et celles-ci n’atteignent pas le dioptré et ne peuvent être refocalisées dans le milieu image. Ce point limite la résolution des dispositifs optiques classiques.

Mais ici, le fait de posséder un matériau d’indice négatif ouvre une nouvelle porte. En effet une onde évanescente selon une direction z , est par nature exponentiellement décroissante. Elle est ainsi caractérisée par un vecteur d’onde imaginaire dans la direction z de propagation, soit $k_z = nk_{oz} = in|k_{oz}|$. On voit cependant que la structure de l’onde plane évanescente se propageant selon z , donnée par $e^{ik_z z}$ est effectivement exponentiellement décroissante si n est positif, mais peut croître si n est négatif.

Le concept d’imagerie ou de lentille parfaite (“perfect lensing”) a donc pu être étendu en considérant que les MM à indice négatif permettent possiblement d’imager les ondes évanescentes et de focaliser avec une résolution sub-longueur d’onde. Cette caractéristique pourraient être exploitée dans des applications comme l’imagerie, la lithographie, le stockage de données ou pour améliorer l’efficacité des sources de lumière. Plusieurs aspects liés à cette idée ont cependant été l’objet de débats théoriques importants [14]. Des réfractions négatives relativement adéquates ont cependant pu être observées, notamment dans un matériau structuré en 3D [15] ($n = -1 + 0.5i$) et une résolution sub- λ a été obtenue tout d’abord à l’aide de lentilles plasmoniques réalisées dans une fine couche

7. Les impédances optiques des deux milieux données par $Z_i = \sqrt{\mu_i/\varepsilon_i}$ sont identiques. Le coefficient de réflexion peut s’écrire $r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_1 + Z_2}$.

d'argent (poor-man's perfect lens [16]), ou encore plus récemment [17, 18, 19].

Limite des lentilles parfaites Plusieurs limites aux lentilles parfaites doivent être mentionnées. La première est liée à leur fonctionnement relativement monochromatique. En effet, une perméabilité négative n'est obtenue que via un comportement résonnant, spectralement très limité. Un autre problème important est lié aux pertes par absorption. En effet, dans les milieux effectifs mentionnés où des valeurs négatives sont obtenues pour μ et ε , il faut considérer en pratique la présence incontournable de pertes optiques par absorption assez considérables qui dégradent fortement le fonctionnement de ces lentilles [20]. Ce problème est détaillé dans la section suivante consacrée aux réalisations expérimentales de MM.

Réalisations expérimentales de super-lentilles

Comme nous l'avons souligné, pour obtenir des constantes optiques négatives, des inclusions métalliques structurées finement par rapport à la longueur d'onde sont nécessaires. Les premiers métamatériaux ont ainsi été fabriqués initialement dans le domaine des micro-ondes, où des dimensions millimétriques ou centimétriques suffisent par exemple à réaliser des structures SRR. Grâce au progrès des techniques de fabrication à l'échelle micrométriques et nanométriques, la réalisation des métamatériaux a pu être étendue à l'infrarouge, et même au domaine visible. Néanmoins, pour des métamatériaux présentant des motifs en deçà de $\lambda/10$ voire $\lambda/100$, de réelles difficultés de fabrication subsistent pour ces domaines.

Outre les problèmes de structuration, les MM dans le domaine de l'IR et du visible présentent également des pertes élevées, comme indiqué sur la Fig. 1.4.

1.2 Métamatériaux à indice négatif et lentille “parfaite”

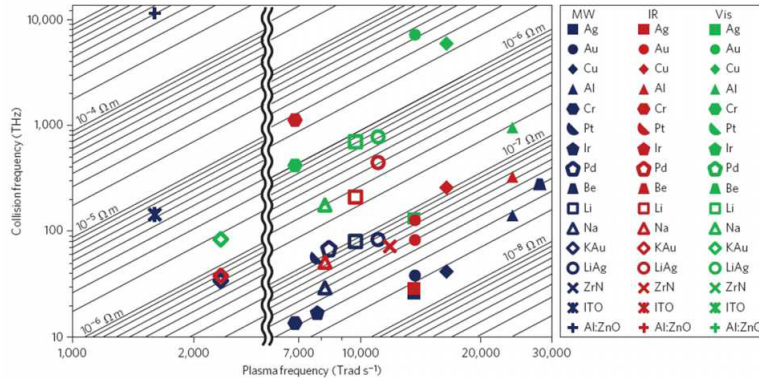


Figure 1.4. – Graphe représentant la “fréquence de collisions” en fonction de fréquence plasma” pour différents matériaux dans les domaines: visible (couleur verte), IR (couleur rouge) et micro-onde (couleur bleue). *Adaptée de [21]*

La fréquence plasma pour un matériau métallique donné est une constante essentiellement fixée par la concentration en porteurs et la masse effective de ces porteurs. En revanche, la fréquence de collisions au sein d’un matériau change d’un domaine spectral à l’autre suivant la fréquence d’excitation. Sur la Fig. 1.4 [21], la résistivité du matériau dans les domaines du micro-onde, infrarouge et visible sont présentées, montrant clairement que les pertes augmentent pour les fréquences élevées. Parmi les matériaux présentés, l’argent reste le matériau qui possède la plus faible absorption dans les domaines visible et infrarouge, suivi par l’aluminium, également intéressant pour contenir un peu les pertes. La Fig. 1.5-a représente les structures obtenues dans différentes gammes spectrales [22].

Les pertes, associées sont également représentées sur la Fig. 1.5-b vont du micro-onde au domaine visible, mais nous voyons que celles-ci, bien que normalisées par la longueur d’onde, deviennent très fortes aux hautes fréquences. En raison du problème des pertes et des difficultés de fabrication, la plupart des structures à ce jour est réalisé sur de faibles épaisseurs (*e.g.* via des structures quasi-2D [23, 24]). Cette difficulté limite le développement de structures focalisantes, car une certaine épaisseur est nécessaire pour

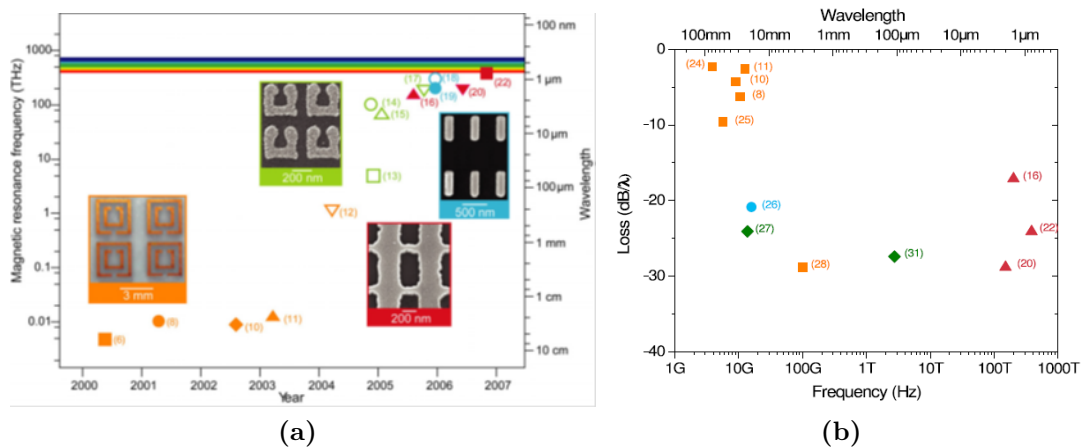


Figure 1.5. – a) Evolution des structures de MMs dans les domaines visible, infrarouge et micro-onde. b) Pertes associées pour différents longueurs d’ondes. *Adaptée de [22]*

produire un point de focalisation à partir d’un faisceau étendu. Sans rentrer le détail de toutes les approches proposées à ce jour, nous présentons ici deux exemples représentatifs, permettant une focalisation à partir de MM de faibles épaisseurs :

— Méta-surface focalisante : contrôle de front d’onde par un motif en U.

Dans ce premier exemple, le front d’onde d’un faisceau incident est mis en forme par une distribution de motifs métalliques en U de même dimensions sur un substrat fin. Le front d’onde incident est courbé en changeant l’orientation des motifs sur le substrat, créant ainsi pour chaque motif la discontinuité de phase nécessaire pour focaliser.

La Fig. 1.6-a montre les motifs envisagés, des “U” assemblés sur un substrat d’épaisseur sub-longueur d’onde, dont les orientations permettent d’obtenir la focalisation recherchée. Chaque motif, anisotrope, représente un SRR. Localement, la transmission d’un motif s’apparente à celle d’un polariseur, en raison de l’anisotropie du motif. Celui-ci est décrit par une matrice de Jones M_{pol} permettant de décrire le déphasage et l’atténuation des

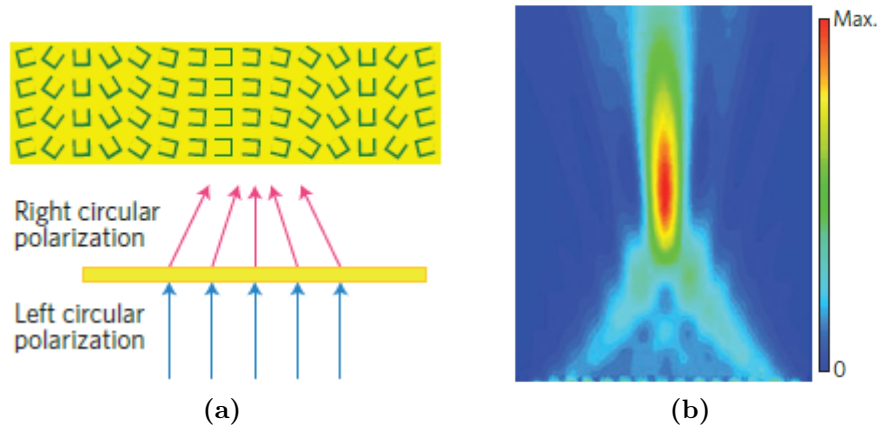


Figure 1.6. – (a) Représentation schématique d’une lentille cylindrique constituée de structures en U ayant différentes orientations. (b) Simulation montrant la focalisation de la lumière avec la superlentille. *Adaptée de [25]*

composantes du champ. Pour un angle α du motif, et pour une onde incidente circulaire de polarisation gauche/droite (composantes déphasée de $\pi/2$), la transmission s’écrit alors :

$$T = M_{pol} \cdot I = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin \alpha \cos \alpha & \sin^2 \alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ \pm i \end{pmatrix}$$

Le choix d’un angle permet ainsi de créer un déphasage pour la lumière de polarisation émergeant de la couche. Un profil de phase parabolique du type

$$\phi(x) = \frac{2\pi f}{\lambda} - \frac{2\pi\sqrt{f^2+x^2}}{\lambda}$$

crée alors pour cette lumière un front d’onde convergeant efficacement vers un point focal. La Fig. 1.6-b montre que la lumière de longueur d’onde λ est effectivement focalisée à une distance focale f de la surface du métamatériau (voir figure Fig. 1.6-b). Le front d’onde est ainsi manipulé bien plus localement que dans des lentilles conventionnelles où la courbure du front d’onde provient du déphasage accumulé le long au long du chemin optique et de la réfraction aux interfaces courbes des dioptries. Outre les pertes éventuelles liées

à l'utilisation de métal, les structures ont le désavantage d'être chromatiques, limitées par les conditions de polarisation de la lumière incidente et par la fraction de lumière effectivement focalisée (50% de la lumière incidente).

— (2) Lentille plasmonique et super-lentilles.

Les lentilles plasmoniques constituent une famille de lentilles permettant d'atteindre une haute résolution spatiale pouvant notamment être mise en œuvre dans l'IR moyen dans l'optique d'améliorer l'efficacité de détecteurs [26]. Dans la référence citée, par exemple, un réseau métallique radial ou 1D couple la lumière incidente en une onde de surface plasmonique afin de concentrer la lumière sur la zone active. Dans des versions plus avancées des nano-antennes résonantes peuvent être ajoutées au point de focalisation pour augmenter d'avantage l'exaltation [27].

Des réalisations plus proche de l'idée de lentilles "parfaites", où l'obtention d'un indice $n = -1$ est recherché, ont également été proposées. En principe, l'indice négatif doit amplifier les ondes évanescentes émanant de l'objet; l'information sub-longueur d'onde codée par ces dernières permet alors de vaincre la limite classique de la diffraction ($\lambda/2$ environ), accessible aux ondes radiatives seules. En pratique, cependant, des écarts même légers avec la valeur $n = -1$ empêchent d'obtenir un tel comportement. Cette difficulté tient en la nature fortement dispersive des métamatériaux à indice négatif: la partie imaginaire de l'indice contrecarre le comportement amplificateur associé à la partie réelle négative, conduisant généralement à une atténuation globale de l'onde, en particulier aux courtes longueur d'ondes.

Une approche moins contraignante consiste à n'utiliser qu'un seul paramètre négatif, comme la permittivité et de ne chercher à focaliser alors que les ondes polarisées TM par l'usage d'un film métallique. Une démonstration relativement convaincante de résolution sub-longueur fut faite par le groupe de Zhang *et al.* en 2005 [16]. Dans cette étude, la

superlentille plasmonique est constituée d’une fine couche d’argent. La longueur d’onde lumineuse choisie est légèrement en deçà de la fréquence plasma, pour obtenir une permittivité négative et des pertes modérées. Du fait de la permittivité négative et de l’épaisseur de métal choisie, les ondes évanescentes polarisées en TM voient leur transmission exaltée, suffisamment pour impressionner une résine photosensible, située à une faible distance des structures⁸.

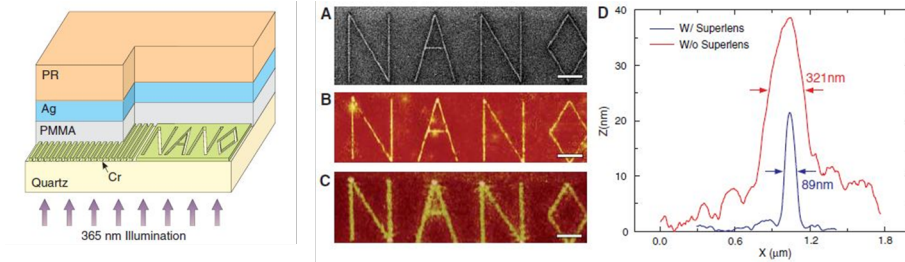


Figure 1.7. – Superlentille dédiée à l’observation optique; le sigle “NANO” est observé par la superlentille à base d’argent. (A) Image FIB de l’objet (réalisé par FIB avec une largeur de ligne 40 nm); (B) Image AFM. (C) Image de la structure réalisée avec la superlentille à base d’argent; (D) Profil moyen obtenu pour une ligne du A avec la superlentille (bleu, FWHM $\sim 89\text{ nm}$), et sans superlentille (rouge). *Adaptée de [16]*

Une représentation de la superlentille réalisée est montrée dans la Fig. 1.7-a. Elle est composée d’une fine couche d’argent ($\sim 35\text{ nm}$) séparée de l’objet à visualiser (en chrome sur un substrat de quartz) par une couche d’espacement polymère ($\sim 40\text{ nm}$). Une couche de résine négative ($\sim 120\text{ nm}$) pour l’enregistrement d’image, a été déposée sur la surface opposée du métal. Les plasmons de surface de la fine couche d’argent excités par le champ

8. Généralement une couche métallique d’épaisseur donnée peut supporter un plasmon de surface caractérisé par un vecteur d’onde bien défini. Autrement dit, une seule fréquence spatiale est amplifiée. Toutefois, la courbe de dispersion $\omega(k)$ du mode d’interface plasmonique est relativement aplatie autour de la fréquence pour laquelle la permittivité du métal est approximativement égale et de signe opposé celle du diélectrique. Pour cette fréquence optique, un spectre important d’ondes évanescentes résonne dans le film et peut contribuer à construire une image.

objet accroissent considérablement le champ dans l'espace supérieur. La lentille peut alors imager des structures au delà de la limite de diffraction. La Fig. 1.7-b (B) montre que des lignes étroites ($\sim 40 \text{ nm}$) du motif représenté sur la Fig. 1.7-b (A) sont bien reproduites. La Fig. 1.7-b (D) montre une super-résolution de $\sim \lambda/4$ environ (89 nm), que l'on peut comparer à une résolution de l'ordre de $\sim \lambda$ (321 nm) sans la superlentille.

Cependant, il faut noter que, outre l'absorption non négligeable de ce type de lentille, la distance de travail est quasi-nulle, et le grandissement est de 1. Des épaisseurs plus importantes de métal, conduisent rapidement à des pertes inacceptables et une chute rapide de la résolution.

Transformation optique Si la réalisation de super-lentilles performantes reste délicate, les MM offrent une flexibilité inédite au niveau du design qui permet d'envisager des manipulations de front d'onde très efficaces pour la production de micro-lentille. Une nouvelle approche pour concevoir un métamatériau fonctionnel est l'optique de transformation. Ce domaine actif de recherche a été fortement promu par l'idée spectaculaire de J.B. Pendry de chercher à réaliser des "capes" d'invisibilité [28]. L'idée dans ce cas, est de considérer une transformation géométrique de l'espace (via un changement de coordonnée) permettant à la lumière de contourner une zone, puis de rechercher une transformation d'indice optique équivalente à cette transformation d'espace⁹. A défaut de pouvoir manipuler l'espace physique pour dévier les rayons, comme peut le faire une masse très importante, ce sont les constantes optiques qui sont modifiées pour un résultat identique¹⁰.

9. Dans le cas cité [28], le changement de coordonnée visait à convertir un disque en un disque évidé, dont la partie évidée deviendrait invisible aux ondes.

10. Pour comprendre pourquoi une telle approche est possible, il faut d'abord réaliser que les équations de Maxwell ne sont pas modifiées par une éventuelle modification de l'espace physique [29]. Les équations aux dérivées partielles de Maxwell, en définissant le rotationnel et la divergence des champs (et non les champs eux-mêmes), manipulent des grandeurs "globales", indépendantes du système de coordonnées, et que l'on peut rattacher à la circulation du champ électrique, le flux du champ magnétique ou la charge

Au delà du camouflage, d'autres transformations spatiales peuvent être considérées, afin d'obtenir le trajet lumineux désiré, pour la conception de plusieurs dispositifs tels que des virages, des élargisseurs de faisceau, des diviseurs de faisceau, mais aussi des concentrateurs de lumière [30, 31, 32]. L'idée est la même, une fois la transformation spatiale voulue définie, une reformulation des relations constitutives réalise par une nouvelle distribution d'indice le chemin optique désiré. Mathématiquement, la permittivité et la perméabilité transformées pour obtenir la manipulation lumineuse recherchée s'expriment à partir des constantes optiques de départ et de la matrice Jacobienne de transformation.

Cas des transformations conformales

Lorsque des transformations de coordonnées arbitraires sont réalisées, les distributions tridimensionnelles $\epsilon(r)$ et $\mu(r)$ obtenues sont inhomogènes et anisotropes, et donc délicates à réaliser. A l'inverse, dans le cas de transformations dites conformales (transformation dans lesquelles l'angle est préservé localement) l'indice obtenu est isotrope et non magnétique ce qui simplifie la réalisation. Les structures obtenues dans ce cas peuvent être similaires à des structures bien connues de l'optique conventionnelles : les optiques à gradient d'indice.

Les transformations optiques jettent ainsi un nouvel éclairage sur ces structures plus conventionnelles et offrent des outils pour étendre leur domaine d'applicatif. En particulier

électrique. Ces équations ne nous disent rien des comportements des champs proprement-dit sous l'effet d'une transformation géométrique (e.g. une symétrie). Une information liée à la géométrie de l'espace est en revanche contenue dans les relations constitutives. Dans la relation constitutive liant D et E ($D = \epsilon E$) par exemple, le vecteur déplacement D défini par unité de surface (C/m^2) est relié au champ électrique exciteur défini par unité de longueur E (V/m). Cette relation dépend donc clairement de l'unité de longueur, et contient implicitement l'information géométrique permettant de passer du champ E (dit 1-forme) à la réponse D (dite 2-forme). Pour rendre cette information plus explicite, les relations constitutives sont réécrites à l'aide de $*$, l'opérateur métrique de Hodge ($D = \epsilon * E$). Propriétés matérielles (ϵ) et éventuelles transformations de coordonnées sont alors associées via cet opérateur. Avec ce formalisme, on montre que l'effet d'une transformation géométrique peut être identiquement réalisé par une distribution d'indice dans un espace inchangé.

les lentilles à gradient d'indice, peuvent naturellement bénéficier de cet outil et de la flexibilité des MM pour étendre leur performances.

1.3. Lentilles à gradient d'indice (GRIN)

Les lentilles conventionnelles ont un indice optique homogène, et la réfraction se produit uniquement à l'interface de dioptries courbes. Dans les lentilles à GRADIENT d'INDICE (GRIN), en revanche, la focalisation est assurée ou assistée par une distribution spatiale d'indice. Les premières lentilles à gradient d'indice proposées théoriquement étaient des dioptries sphériques, comme ceux représentés sur la Fig. 1.8. Les lentilles à GRIN sphériques considérées, possédaient comme leur nom le laisse supposer, une distribution d'indice de réfraction centro-symétrique, a priori arbitraire. La première proposition remonte à 1854 avec la lentille “fish-eye”¹¹ de Maxwell imaginée par James Clerk Maxwell [33, 34], qui possède un gradient d'indice sphérique¹² tel que chaque point de la surface est parfaitement conjugué avec un point diamétralement opposé (cf. Fig. 1.9-a).

Les trajets des rayons lumineux à travers cette lentille sont des arcs de cercle.

11. Le terme “fish-eye” ou “hypergone” est aujourd'hui utilisé pour qualifier les objectifs à très grand angle de champ. Il semble que le terme fish-eye ait été introduit par Robert W. Wood, mentionné peu après.

12. Dans le cas de la lentille de J.C. Maxwell, le gradient d'indice radial proposé est de la forme: $n(r) = \frac{n_o}{1+(r/R)^2}$, où R est le rayon de la sphère, et n_o l'indice central.

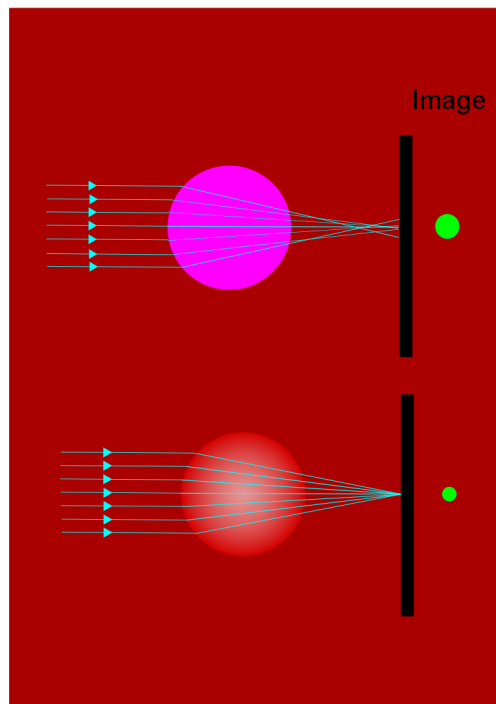


Figure 1.8. – Exemple de lentille sphérique (haut) et de lentille sphérique à GRIN (bas) permettant de corriger les aberrations de sphéricité.

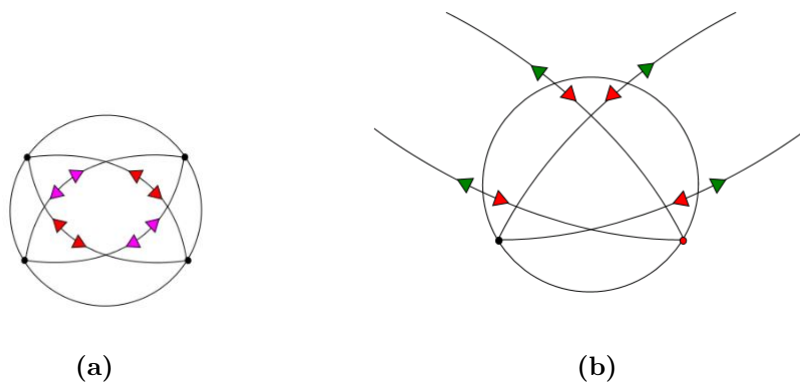


Figure 1.9. – (a) Maxwell's fisheye; (b) Lentille de Lunenburg.

En 1905, une première lentille plate de symétrie cylindrique, possédant un gradient

d'indice radial est réalisée par Robert W. Wood [35], et nommée par la suite lentille de Wood. Près de cinquante ans plus tard encore, en 1944, Luneburg [36] présente également une lentille sphérique à gradient radial où les points de la surface de la sphère sont conjugués à l'infini dans la direction diamétralement opposée, comme représenté sur la Fig. 1.9-b¹³.

Dans les années cinquantes, la propagation des rayons dans des cylindres possédant une distribution radiale d'indice de type *sécante-hyperbolique*, furent également analysés [37, 38].

Ce profil est aujourd'hui considéré non seulement pour les optiques de volumes mais également pour les optiques intégrées, les guides d'ondes planaires et les fibres optiques. L'intérêt de la distribution sécante hyperbolique est que tous les rayons méridionaux¹⁴ se retrouvent focalisés périodiquement sans aberration. C'est en particulier le cas de rayons incidents parallèles à l'axe optique.

Il est intéressant de noter qu'une transformation de coordonnées conforme permet de passer d'une lentille de Maxwell à une lentille au profil de sécante hyperbolique [39]. Nous reviendrons sur ce profil dans le second chapitre (Design et simulation) dédié au design et montrerons qu'il permet d'obtenir des performances intéressantes dans le cadre de notre étude.

Outre les gradients sphériques que nous venons d'évoquer, on considère qu'il existe deux types principaux de gradients d'indice d'intérêt pratique : les gradients axiaux, et les gradients radiaux en symétrie cylindrique.

13. Dans ce cas, le profil sphérique d'indice à la forme suivante: $n(r) = \sqrt{2 - (\frac{r}{R})^2}$

14. Un plan méridional contient le point source et l'axe optique.

Lentille à gradient d'indice axial

Dans ce cas, l'indice de réfraction varie selon la direction de l'axe optique uniquement. Associé à une courbure sphérique, le gradient axial permet d'atteindre les performances d'une lentille asphérique : l'aberration de sphéricité est corrigée. Par ailleurs, la variation axiale d'indice varie avec la longueur d'onde, alors que la courbure est indépendante de la longueur d'onde considérée. On montre que ce gradient permet de corriger également les aberrations chromatiques paraxiale, ce que ne permet pas une lentille asphérique.

Elles sont ainsi utilisées dans les objectifs de caméra [40, 41, 42], où leur propension à corriger les aberrations longitudinales [43] offre un léger avantage par rapport aux lentilles asphériques.

Un exemple de lentille à gradient d'indice axial [44] IR est illustré dans la Fig. 1.10. Cette lentille est constituée de plusieurs couches de verre (*verre de chalcogénures*) à large bande de transmission dans le domaine IR qui peuvent être liées thermiquement sans couche supplémentaire d'adhésion, par chauffage.

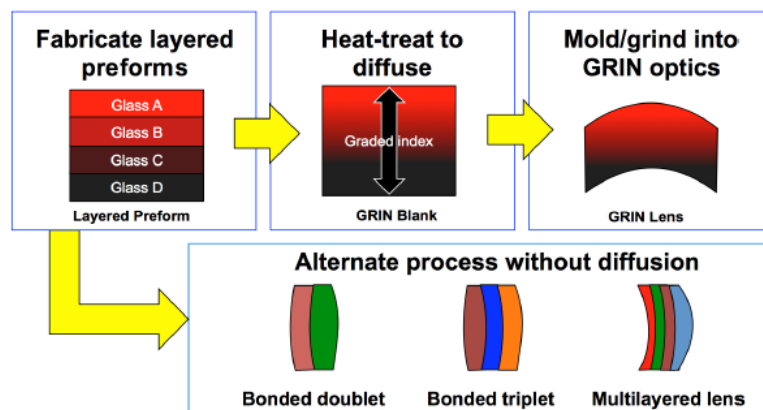


Figure 1.10. – Représentation du processus, avec ou sans collage optique, permettant la réalisation d'une lentille IR à GRIN constituée de minces couches de différents types de verres. Après diffusion thermique, un moulage ou un usinage permet d'obtenir la forme souhaitée. *Adaptée de [44]*

Ce procédé permet la diffusion des éléments constitutifs à travers les interfaces des couches pour aboutir finalement à une couche à GRIN ayant des propriétés optiques, avec une composition chimique à gradient continu. La surface est ensuite travaillée mécaniquement: meulage, polissage, tournage au diamant [45] ou encore moulage [46]. Le processus de diffusion produisant un gradient continu n'est pas forcément nécessaire. C'est le cas des lentilles formées de couches distinctes, double ou multiples. Ce procédé est également robuste compte tenu notamment de la compatibilité des coefficients de dilatation thermique [47]. Notons que des réalisations de lentilles GRIN axiales à l'aide de structure composite Si/Ge ou ZnSe/ZnS, d'un cout également élevé, sont aussi possibles.

Lentille à gradient d'indice radial

Dans ce cas, l'indice de réfraction varie radialement du centre vers l'extérieur. Les pellicules cylindriques formant la lentille sont autant de dioptries réfractant la lumière incidente, comme représenté sur la Fig. 1.11.

Le type de lentille à GRIN plate le plus répandu est de type parabolique :

$$n(r) = n_0 \left(1 - \frac{Ar^2}{2}\right),$$

où r est la distance de l'axe optique, n_0 est l'indice de réfraction au centre de la lentille, $n(r)$ l'indice effectif et A une constante, positive pour une lentille convergente¹⁵. Cette forme parabolique, peut être vue comme le développement limité au second ordre du profile sécant hyperbolique mentionné en préambule. Il permet également de déterminer

15. Les deux types de lentilles, convergentes et divergentes, furent initialement réalisées par R.W. Wood [35] à l'aide de cylindres composés d'une mixture de gélatine et de glycérine. Le gradient d'indice positif ($A < 0$) était produit en trempant ces cylindres dans de la glycérine. Le gradient négatif ($A > 0$) était réalisé en trempant le cylindre dans de l'eau. Des tranches du cylindre prises en sandwich entre deux lames de verre produisaient ainsi une lentille convergente ou divergente.

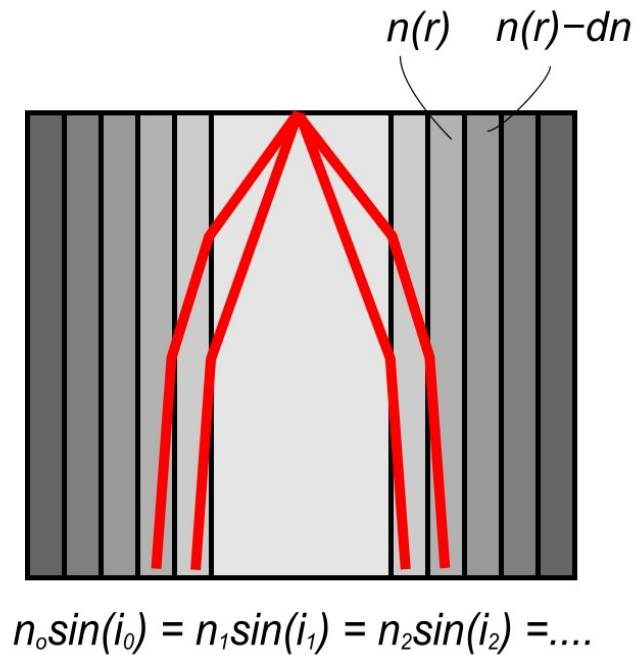


Figure 1.11. – Représentation d’une lentille radiale. Le faisceau, initialement parallèle à l’axe de la lentille est progressivement réfracté sur chaque interface.

analytiquement, l’expression des distances focales pour ce type de lentille. L’inconvénient des lentilles de Wood plates standard (représentée dans la Fig. 1.12-a) est qu’elles sont généralement dotées d’aberrations importantes, bien que celles-ci puissent être limitées dans le cas de lentilles de faible ouverture.

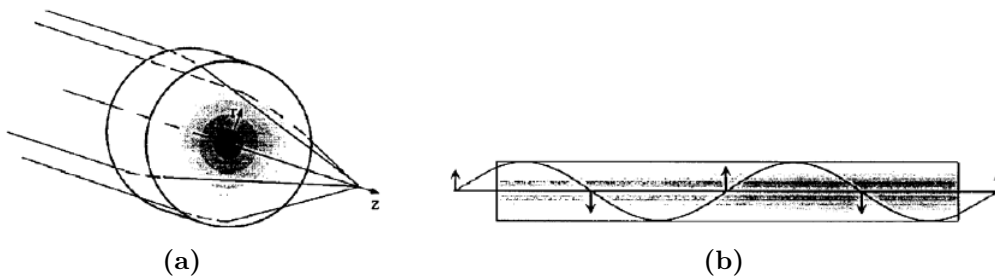


Figure 1.12. – (a) Lentille de Wood; (b) Fibre à gradient d’indice.

Les gradients radiaux sont aussi largement utilisé en télécommunication au sein de fibres optiques monomodes (cœur de diamètre effectif inférieurs à $5 - 10 \mu m$) ou multimodes

(diamètres typiquement entre 20 et $100 \mu m$) avec l'indice le plus élevé au centre. Dans ces dernières, comme pour les lentilles, le gradient d'indice, quasi-parabolique au centre, conduit à ce que les rayons lumineux suivent une trajectoire sinusoïdale tout au long de la fibre. La Fig. 1.12-b schématise ce phénomène de focalisation multiple.

Les lentilles de Wood, qui ont la même propriété, sont aussi qualifiées de lentille d'auto-focalisation ou lentille "selfoc" (pour l'anglais *self-focusing*).

1.4. Lentilles GRIN à base de métamatériaux

Avec le succès récent des transformations optiques [28, 31, 30, 32], un regain d'intérêt s'est donc porté sur un ensemble de composants optiques, dont les lentilles à gradient d'indice. En effet, si des profils d'indices pertinents sont connus de longue date avec les lentilles GRIN classiques, les MM permettent d'atteindre des contrastes d'indice et des valeurs d'indice inatteignables à l'aide de matériaux conventionnels. Dans cette partie, nous mentionnons brièvement deux études récentes visant la réalisation de lentilles GRIN à base de métamatériaux.

— Lentille GRIN planaire à MM en technologie SOI

Une étude expérimentale réalisée en 2007 [48] a pu démontrer la possibilité d'intégrer sur un guide planaire SOI (Silicon on Insulator), monomode dans la direction verticale, une lentille de type GRIN de $10 \mu m$ de large, réalisée en structurant le cœur silicium du guide. La lumière ($\lambda = 1,55 \mu m$) émanant d'un guide confiné latéralement est élargit au sein de la lentille planaire et refocalisée en direction d'un guide de sortie. Le gradient d'indice est obtenu en gravant des lignes à une échelle relativement petite par rapport à la longueur d'onde.

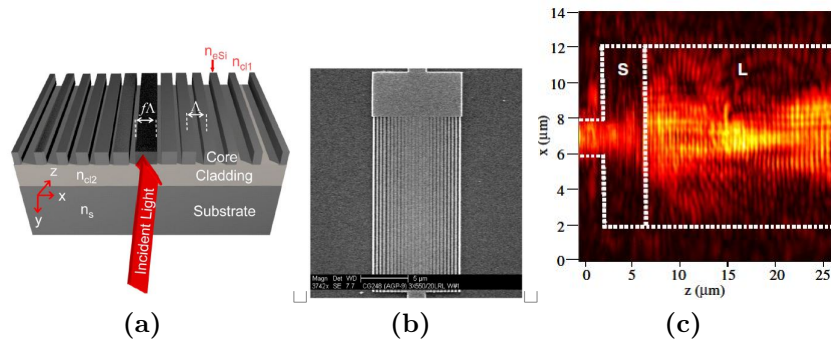


Figure 1.13. — (a) Lentille de GRIN intégrée dans un guide SOI (Si/SiO₂/Si); (b) Micrographie électronique de la lentille fabriquée; (c) Résultats de caractérisation expérimentaux obtenus en microscopie de champ proche optique sur les différentes régions du guide d'onde (guide d'onde d'entrée, bloc de silicium (S), lentille (L)). *Adaptée de [48]*

En modulant localement le ratio air/silicium, l'indice effectif résultant de cette approche varie d'un indice de 3,47 (indice maximale du silicium) au centre de la lentille, à un indice minimal de 1,45 aux bords. Ce très fort contraste permet de focaliser efficacement sur une courte de distance. La structure représentée sur la Fig. 1.13-a, présente une période de 400 nm permettant d'utiliser approximativement la notion de milieux effectif, avec un espacement d'air minimal d'environ 100 nm . L'image MEB (Fig. 1.13-b, microscopie électronique à balayage) montre une vue de dessus, de la lentille fabriquée par lithographie électronique, et transfert dans le silicium par une gravure ionique réactive. La focalisation est visualisée sur la Fig. 1.13-c par H-NSOM (microscopie de champ proche optique hétérodyne pour l'anglais *heterodyne near field scanning optical microscopy*).

— Micro-lentille GRIN air-polymère

En 2012, un métamatériau (MM) à gradient d'indice (GRIN), de symétrie cylindrique, conçu pour la focalisation dans le domaine visible, a été proposée et simulé au sein du

groupe CLARTE à l'Institut Fresnel [49]. Les résultats de simulation sont représentés dans la Fig. 1.14-a, qui montre une focalisation de la lumière ici pour $\lambda = 700 \text{ nm}$.

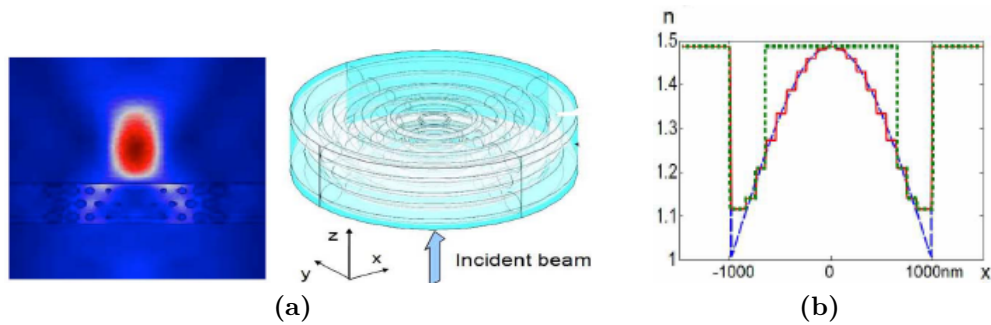


Figure 1.14. – (a) Micro-concentrateur de lumière dans le domaine visible (700 nm); (b) Représentation du profil d'indice effectif à l'intérieur de la structure toroïdale. *Adaptée de [49]*

Dans ce cas, le gradient d'indice est obtenu à l'aide de structures d'air toroïdales au sein d'une matrice PMMA pour obtenir une focalisation dans le visible. Les tores qui constituent cette structure forment un concentrateur de lumière, en créant un indice effectif à l'intérieur de la structure, représenté sur la Fig. 1.14-b, et dont le profil décroît du centre vers les bords ($1,486 < n < 1,09$). Dans ce cas, les auteurs ont cherché à obtenir un profil de forme sécante hyperbolique.

Ce type de structure présente l'intérêt de focaliser la lumière de manière non négligeable en dépit d'une taille de structure très proche de la longueur d'onde, ce qui en fait une structure intéressante dans le but de réaliser des fonctions de focalisation directement au niveau du pixel d'un détecteur. Le motif tridimensionnel de faible dimension rend néanmoins sa réalisation délicate. Au cours de cette thèse cette approche a été poursuivie, en lien avec cette équipe, afin de l'adapter aux contraintes expérimentales de fabrication.

1.5. Techniques de fabrication

Fabrication des lentilles à GRIN conventionnelles

D'assez nombreuses méthodes de fabrication de lentilles à GRIN ont été rapportées avant l'introduction des métamatériaux. Une technique largement utilisée est de créer un GRIN par un processus d'échange ionique [50]. Ici, un verre homogène contenant un seul ion de valence, comme le sodium, est immergé dans un bain de sel fondu contenant un ion différent, tel que le bromure de lithium. Les ions du bain de sels diffusent dans le verre et remplacent les ions dans le verre, ce qui crée un gradient de concentration qui se traduit par un gradient d'indice de réfraction. La diffusion peut être contrôlée en appliquant un champ électrique pendant le processus ou en changeant la température. Des profils linéaires, gaussiens, ou lorentziens peuvent être créés avec cette technique. Cependant des profils d'indice arbitraires peuvent difficilement être réalisés, les variations d'indice $\Delta(n)$ obtenues sont faibles (*e.g.* de l'ordre de 0.01), et la lentille est typiquement d'assez petite taille.

Parmi d'autres techniques utilisées, nous pouvons citer :

- L'irradiation neutronique : dans cette technique, du verre riche en Bore est bombardé par des neutrons. Le processus de capture de neutrons produit un changement dans la composition de verre, et modifie l'indice de réfraction [51].
- Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : cette technique est utilisée dans la fabrication de fibres à gradient d'indice [52]. Elle consiste à déposer sur ou dans un tube, des couches de verres ayant chacune une composition chimique différente, pour avoir des indices de réfraction différents. La deuxième étape consiste à étirer ces préformes tubulaires, jusqu'à ce que les couches deviennent nettement plus

petites que la longueur d'onde de la lumière afin de diminuer drastiquement les éventuels effets de diffraction; le gradient d'indice devient continu.

- La photo-polymérisation : un monomère de matériau organique est polymérisé par irradiation ultra-violet (UV) [53] ou par un laser. Le degré de polymérisation spatialement variable génère un gradient d'indice.
- L'échange ionique double : cette technique consiste à chauffer à très haute température un type particulier de verre, ce qui provoque une séparation de phases. Une des phases est soluble dans l'acide, et peut être dissoute ce qui produit un substrat de verre poreux. Ce substrat est immergé dans une solution de sorte que les molécules présentes se déposent au sein de la couche poreuse, ce qui permet d'obtenir un gradient d'indice [54].
- La co-extrusion multicouche : cette technique consiste à produire des lentilles à GRIN avec un grand nombre de couches polymères (des milliers) ayant des épaisseurs d'échelle nanométrique [55].

Fabrication des métamatériaux

Les premiers métamatériaux ont d'abord été réalisés en 2D et restent encore souvent cantonnés à des épaisseurs faibles pour les applications visible, NIR et IR. Presque toutes les techniques de lithographie ont été testées (la lithographie électronique [56, 57, 58], la lithographie par nano-impression [59, 60, 61, 62], par faisceau d'ions focalisés [63] ou encore la lithographie interférométrique [64, 65]) dans le but de structurer des motifs de petites tailles. Des techniques de gravure ou de lift-off peuvent être associés à ces approches pour transférer ou les motifs polymères ou métalliques vers d'autres types de substrats souhaités, diélectriques, semi-conducteurs, etc .

Nous distinguons différentes techniques de fabrication 2D :

- La lithographie à faisceaux d'électrons (pour l'anglais *Electron Beam Lithography* - EBL) : La lithographie électronique utilise un faisceau d'électrons sous vide pour générer des motifs sur une surface recouverte de résine polymère sensible aux électrons. Une résolution déca-nanométrique est accessible par ce biais, compte tenu du diamètre réduit du faisceau. Cette technique flexible est idéale pour la réalisation de motifs dans le visible, le proche et le moyen IR. [66, 67]. L'EBL est sans doute la meilleure technique pour fabriquer des MM de tailles de sub-longueurs d'onde sur de petites surfaces. Néanmoins cette technique nécessite de balayer le faisceau sur tout le motif à réaliser et souffre ainsi d'un temps de fabrication et d'un coût de production élevé.
- La lithographie interférentielle (Interference lithography - IL) (fabrication de motifs standards) : L'IL consiste à exposer une résine photosensible à l'aide d'une figure d'interférence sélectionnée pour produire le motif souhaité. Dans sa version la plus simple et la plus courante, deux faisceaux monochromatiques interfèrent pour créer un réseau de pas ajustable en jouant sur l'angle des faisceaux. Un plus grand nombre de faisceaux et des expositions multiples peuvent aussi être mis en œuvre pour créer des motifs plus complexes comme des disques, des carrés, des Y, etc. L'IL reste relativement cantonné à la réalisation de motifs périodiques mais permet de couvrir des surfaces importante (par exemple de quelques cm^2), en un temps très réduit. La périodicité minimum des motifs est limitée par la demi-longueur d'onde de la lumière servant à exposer.
- Le faisceau d'ions focalisés (Focused Ion Beam - FIB) : Un faisceau d'ions très fin (de l'ordre de quelques nanomètres) issu du contact entre une source de métal liquide, généralement du Gallium, et une pointe de tungstène est utilisée par graver

la matière. Cette technique a été utilisée pour la fabrication des MM magnétiques avec des motifs de dimensions de l'ordre de 40 nm. Ce type de MM fabriqué avec la technique d'EBL est coûteux et prend beaucoup de temps. Ainsi, en bénéficiant de la technique d'inversion fournie par la méthode FIB, les motifs peuvent être structurés avec un temps court [63]. L'inconvénient principal de cette technique dans le domaine de MM, est la difficulté de combiner plusieurs types de matériaux, ce qui nécessite l'ajout de nouveaux processus.

Passage aux structures 3D

Le passage de structures bidimensionnelles à des structures 3D est désirable pour obtenir des fonctions optiques performantes à base de MM diélectrique ou hybrides (métal/diélectrique)¹⁶. Cependant, plusieurs aspects freinent ce développement. Les dépôts de couches sont généralement limités à de faibles épaisseurs et permettent difficilement la réalisation de structures très épaisses. Les techniques de lift-off et de gravure sont également limitées par l'épaisseur de la couche de résine [56].

Un nombre limité de métamatériaux 3D a toutefois pu être réalisé, couches par couches, par les techniques de lithographie électronique [70]. Mais l'approche est chronophage et coûteuse, surtout pour de grandes surfaces et les procédures d'alignement multiples deviennent particulièrement critiques aux longueurs d'onde NIR et visible.

Nous détaillons ci-après trois approches envisageables pour la production de lentille IR à

16. Pour la réalisation de métamatériaux épais, un effort particulier doit être mis en œuvre pour limiter les pertes. Ainsi, de nouveaux types de structures tendent à remplacer les structures métalliques, comme par exemple les oxyde transparent conducteurs (ITO). L'utilisation de diélectrique à haut indice permet aussi de déconfiner davantage le champ dans la partie transparente du MM. Dans l'IR, les semiconducteurs fortement dopés dont la fréquence plasma peut être ajustée dans l'infrarouge en jouant sur le taux de dopage offrent une alternative très pertinente aux métaux [68]. Une autre approche consiste encore à utiliser des milieux à gain pour compenser les pertes [69].

base de MM et plus généralement pour la fabrication de bloc épais de MM aux hautes fréquences :

- La déposition de multicouches minces, que nous avons évoquée. Outre le temps de fabrication potentiellement élevé, il faut veiller à minimiser la rugosité superficielle des couches pour en limiter les pertes [71], quelque soit la technique de dépôt (électrolytique [72], chimique en phase vapeur [73, 74], par évaporation [66], ...).
- La nano-impression : cette technique de lithographie quasi-3D est utilisée pour la réalisation en série de structures à faible coût. Une photo-résine est pressée par un moule qui transfère ainsi un motif submicronique à la surface. La résolution des structures est ainsi déterminée par la finesse du moule et les propriétés mécaniques de la résine. On considère qu'une résolution de ~ 100 nm est accessible par cette méthode sur des larges surfaces de fabrication. De fait, cette technique est répandue pour la fabrication de dispositifs micrométriques [59, 60, 61, 62]. Les moules peuvent être relativement épais, mais des motifs 3D arbitraires ne peuvent pas être directement fabriqué en nano-impression.
- Ecriture laser directe par lithographie à deux photons [75, 76]. Dans cette technique, un laser proche-IR femtoseconde à haut taux de répétition est utilisé, pour impressionner un bloc de photo-résine. En raison de la transparence de la résine dans le proche IR, le laser femtoseconde peut être focalisé à l'intérieur de la résine. La densité élevée de photons au niveau du spot entraîne une absorption à deux photons ou à photons multiples [75]. Une réaction photochimique similaire à l'absorption UV à un seul photon se produit mais de manière plus localisée. La force de cette technique est qu'elle autorise la réalisation de véritables structures 3D, arbitraires en scannant le faisceau ou la résine. Une résolution latérale de 65 nm peut être atteinte[77]. Après développement, les structures polymères de

MM réalisées peuvent être remplies par différentes techniques de dépôt, (chimique en phase vapeur [74] ou par électrodéposition [78]). Ensuite, le polymère peut être éliminé par une combinaison de gravure sèche (Reactive Ion Etching), humide et de plasma O_2 . Dans cette thèse, des MM tridimensionnels ont été fabriqués à l'aide d'un système de lithographie 3D équipé d'un système d'écriture directe par un laser femtoseconde (*FsDLW* - pour l'anglais *femtosecond direct laser writing*). La partie fabrication sera détaillée dans le troisième chapitre (Structuration par lithographie 3D) de ce manuscrit.

1.6. Conclusion et approche retenue

Dans ce chapitre, nous avons introduit le concept de métamatériaux optiques, en revenant sur les premières réalisations et leurs développements plus actuels. Nous avons souligné le problème des pertes optiques liées aux inclusions métalliques, en particulier aux hautes fréquences (Visible, NIR, IR). Nous avons revu les grandes approches permettant d'obtenir une focalisation à l'aide de métamatériaux. Il s'agit notamment des lentilles à indice négatif, autorisant théoriquement une meilleure résolution mais qui sont limitées par les pertes. Il s'agit également des lentilles à gradient d'indice diélectrique dont la structuration à une échelle sub-longueur d'onde offre une flexibilité inédite pour la réalisation de microlentilles. Nous avons souligné le lien existant entre ces lentilles à MM diélectrique et les lentilles à GRIN conventionnelles. En particulier, une transformation optique conforme permet de retrouver la distribution d'indice idéale des lentilles plates de Wood (sécante hyperbolique).

Les différentes techniques de fabrication des lentilles à GRIN conventionnelles ont aussi été mentionnées, ainsi que les techniques de fabrication des MM bi- et tri-dimensionnelles.

— Approche retenue :

Parmi la diversité des approches permettant de focaliser la lumière, celle effectivement poursuivie dans le cadre de cette thèse est représentée sur la Fig. 1.15-a.

Une micro-lentille de Wood plate composée de métamatériau diélectrique doit assurer une focalisation en limite de diffraction dans l'infrarouge. La technique d'écriture laser directe par lithographie à deux photons sera employée comme technique de prototypage rapide. Il s'agira donc d'un mélange air-polymère.

L'approche diélectrique permet en théorie de s'affranchir largement des pertes. En contrepartie, une résolution sub-longueur d'onde ne peut être atteinte directement. La lentille ainsi obtenue permet cependant de poursuivre ce but ultime, puisque la partie centrale de la lentille qui est plate peut en principe servir de plateforme pour une manipulation supplémentaire de la lumière. Ce confinement supplémentaire peut être apporté, par exemple, par des antennes métalliques de type bow-tie, ou d'autres résonateurs métalliques au sein desquels la partie active d'un détecteur pourrait être placée.

Enfin nous chercherons un design de lentille qui soit compatible avec un transfert dans le substrat, c'est à dire qu'un procédé de gravure pourra être employé afin d'obtenir une lentille non pas en polymère mais composé du matériau support (e.g. un substrat de silicium), comme sur la Fig. 1.15-b.

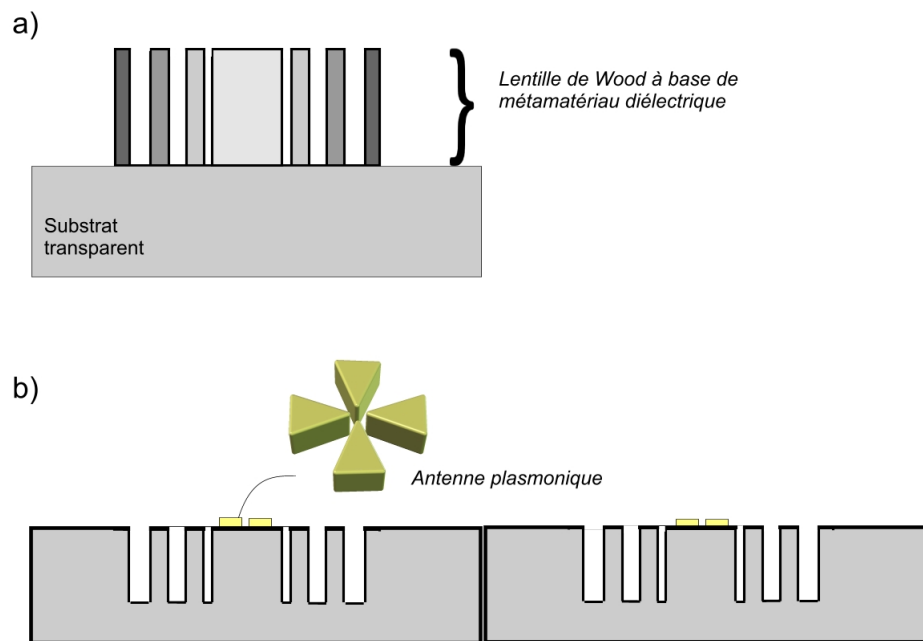


Figure 1.15. – Approche poursuivie dans ce travail. a) Une micro-lentille de Wood plate composée de métamatériau diélectrique doit assurer une focalisation en limite de diffraction dans l’infrarouge; b) La structure est répliquée et transférée dans le substrat. Un élément plasmonique peut être ajouté au centre pour confiner davantage le champ.

2. Design et simulation

Dans ce chapitre, nous présentons le design d'une lentille de Wood¹ à base de métamatériau dont la taille est compatible avec les dimensions typiques de pixels de caméra infrarouge. La première section vise à introduire des généralités concernant le design des micro-lentilles classiques et à définir les spécificités de notre approche. Nous cherchons ensuite à valider des designs de concentrateurs à l'aide de simulations électromagnétiques. Nous nous intéressons en particulier aux distances de travail que permettent d'atteindre les concentrateurs de très faibles dimensions. Nous proposons un modèle simple permettant d'estimer cette distance qui est confrontée aux simulations électromagnétiques.

2.1. Généralités et contraintes expérimentales

Les micro-lentilles sont utilisées dans un nombre important d'applications² et l'optimisation de leur design revêt une importance critique pour atteindre les performances requises. Par rapport à une optique plus classique, les bénéfices des micro-lentilles sont typiquement un coût moindre, un gain d'espace et un aspect monolithique permettant de s'affranchir,

1. C'est à dire une lentille à gradient d'indice radial, comme discuté dans le premier chapitre (Introduction aux métamatériaux et aux micro-lentilles).

2. Mentionnons en particulier la lithographie[79], le domaine des communications par fibre optique[80][81] systèmes d'imagerie[82], en particulier dans le domaine biomédical[83][84].

par fabrication, des problèmes d’alignement. Ces bénéfices sont naturellement multipliés lorsque les lentilles sont agencées en matrices pour adresser des faisceaux de fibres, ou une matrice de détecteurs.

La Fig. 2.1 représente les deux grandes familles de micro-lentilles que sont les micro-lentilles d’indice constant ayant une structure conventionnelle, et les micro-lentilles à gradient d’indice (micro-GRIN). Comme nous avons pu le mentionner dans le premier chapitre (Introduction aux métamatériaux et aux micro-lentilles) les gradients peuvent être radiaux ou /et axiaux.

Le gradient axial (selon z) s’écrit de manière générale:

$$n(z) = k_{00} + k_{01} z + k_{02} z^2 + (\dots)$$

où le coefficient k_{01} suffit à corriger les aberrations de sphéricité dans le cas d’une surface sphérique [85]. On obtient ainsi l’équivalent d’une lentille asphérique tout en conservant une forme sphérique “simple”, sans adjonction d’une optique supplémentaire.

Dans le cas des lentilles de Wood, l’expression générale du gradient est également exprimé par un développement polynomial (pair compte tenu de la symétrie):

$$n(r) = k_{00} + k_{10} r^2 + k_{20} r^4 + (\dots)$$

Ces lentilles plates confèrent un intérêt clair en termes d’encombrement et de report³, et sont donc ici privilégiées dans le but d’améliorer les performances photométriques en concentrant la lumière sur les zone actives de micro-détecteurs. Toutefois, la réalisation de concentrateurs de lumière plats ayant des dimensions comparables avec la taille minime

3. Elles sont ainsi utilisées notamment comme coupleurs à fibre et plus généralement en micro-photonique [86, 87, 88, 89, 90], ou comme relais optique dans les boroscope et endoscope et pour de l’imagerie à faible distance, contrainte par l’encombrement [91, 92, 93].

de détecteurs, c'est à dire proche de la longueur d'onde n'est pas classique et doit être étudiée. En effet, si dans le visible la taille des pixels varient typiquement de 2.5 à $7 \mu m$, la taille des pixels dans l'IR moyen (e.g. vers $10 \mu m$) est relativement plus petite vis à vis de la longueur d'onde ce qui permet dans une certaine mesure de limiter le bruit thermique. On trouve ainsi des capteurs commerciaux avec des tailles inférieures à 2λ (e.g. des pixels d'environ $17 \mu m$). Cependant, en pratique les contrastes d'indice atteints dans les micro-GRIN conventionnelles ne permettent pas d'envisager de focalisation efficace si la lentille est de dimension trop réduite et proche du détecteur.

Le problème du contraste d'indice limité des optiques réfractives trouve, dans une certaine mesure des solutions dans le développement d'optiques diffractives. De tels systèmes peuvent focaliser une lumière incidente à partir de surfaces plates structurées pour former un réseau de diffraction radial et de pas variable. Ces systèmes peuvent être caractérisés, comme pour une optique classique, par une distance focale. Ils sont néanmoins fortement dispersifs (chromatiques) et pourvus d'aberrations. Un design soigneux permet toutefois de corriger les aberrations du système. L'efficacité de diffraction sur les ordres désirés doit également être élevée pour éviter que l'ordre zéro parasite (non diffracté) ne dégrade trop sensiblement le fonctionnement de l'optique.

Qu'il s'agisse d'optique diffractive ou de micro-GRIN, le design professionnel de ce genre de lentilles requiert généralement une optimisation numérique. Dans cette étape d'optimisation, certains paramètres sont librement choisis et demeurent fixes (e.g. la focale et le diamètre), et les autres paramètres sont des variables qui doivent être ajustées pour minimiser une fonction de mérite représentant par un nombre les performances globales de la lentille (taille de spot radiale et/ou axiale, ...). Dans le cas des lentilles de GRIN ces paramètres sont en particulier les coefficients du développement polynomial décrivant la distribution

d'indice $n(r)$ ou $n(z)$. Lorsque les dimensions des optiques deviennent comparables à la longueur d'onde, les logiciels de tracé de rayons reposant sur l'optique géométrique et l'optique des faisceaux gaussiens ne permettent plus d'estimer correctement les propriétés des lentilles, et des logiciels de simulation électromagnétique plus rigoureux doivent être employés. Le calcul électromagnétique est cependant moins propice à l'étude d'un grand nombre de paramètres compte tenu du temps nécessaire à chaque simulation.

En terme de design, notre point de départ, reprend donc l'idée de lentilles à GRIN façonnées à l'échelle de la longueur d'onde, récemment proposée dans le contexte des métamatériaux [94, 95, 96], qui autorisent un contraste d'indice fort. Dans les références [97, 98] citées précédemment de tels MM⁴ sont proposés (Cf. Fig. 1.14) pour réaliser un profil d'indice suivant une loi Sécante Hyperbolique (SH), connue pour produire une focalisation stigmatique pour les rayons méridionaux. D'après ces études, des couches de MM de faibles volumes (quelques λ^3) peuvent donc produire la focalisation désirée, même si les structures 3D proposées apparaissent comme difficiles à réaliser dans l'infrarouge (entre 5 et 11 μm) ou à des fréquences plus élevées. Nous verrons dans le troisième chapitre (Structuration par lithographie 3D) que la technique de structuration 3D possède néanmoins la résolution spatiale nécessaire, pour produire des détails fin ($< 100 nm$) sur de grandes échelles ($> 100 \mu m$), et que les structures précédemment proposées ne sont pas irréalistes. Nous souhaitons cependant modifier les motifs toriques au profit d'inclusions cylindriques verticales, plus simples à réaliser et pouvant permettre un éventuel transfert vers un substrat diélectrique.

4. formés d'une couche homogène et d'inclusions toroïdales

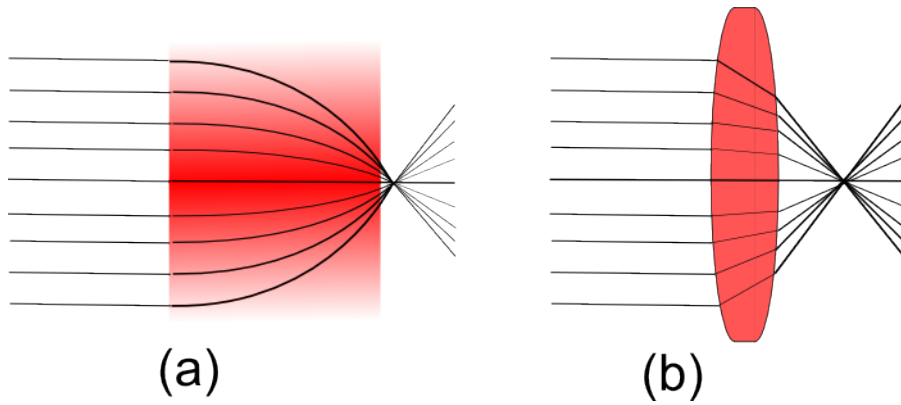


Figure 2.1. – Comparaison entre (a) lentille à GRIN (ici à gradient radial) et (b) lentille conventionnelle.

2.2. Lentille de Wood à distribution d'indice SH continue

Pour un profil SH, la distribution d'indice recherchée s'écrit ⁵ :

$$n(r) = n_0 \operatorname{sech}(\alpha r) \quad \text{pour } r \leq R \tag{2.1}$$

$$n(r) = n_R \quad \text{pour } r \geq R$$

où n_0 est l'indice maximal en $r = 0$. Le paramètre α caractérise l'intensité du gradient. Pour une distance radiale au centre $r = \alpha^{-1}$, l'indice chute de 35% environ. Au delà d'une certaine distance R , correspondant au bord du concentrateur, l'indice sera considéré comme constant ($n_R = cte$). Cette condition fixe la valeur de α :

5. Soit également: $n(r) = \frac{n_0}{\cosh(\alpha r)} = \frac{2n_0}{e^{\alpha r} + e^{-\alpha r}}$. Pour éviter que l'indice ne tombe à zéro à grande distance, le profil peut s'écrire $n(r) = cte + \delta n(r)$ où $\delta n(r) = \delta n_0 \operatorname{sech}(\alpha r)$, les propriétés obtenues sont similaires.

$$\alpha = \frac{1}{R} \cosh^{-1}\left(\frac{n_0}{n_R}\right)$$

Le profil SH conduit à ce que les rayons se propagent selon une sinusoïde (Fletcher en 1954 [38]), produisant une répétition de points de focalisation dont la période $4f$ est donnée par :

$$4f = 2\pi/\alpha$$

Pour un faisceau incident parallèle, la distance donnant la position de la première tâche par rapport à la première interface est égale à f ce qui représente $1/4$ de période, et peut donc être ajustée en jouant sur la largeur R et le rapport d'indices $\frac{n_0}{n_R}$.

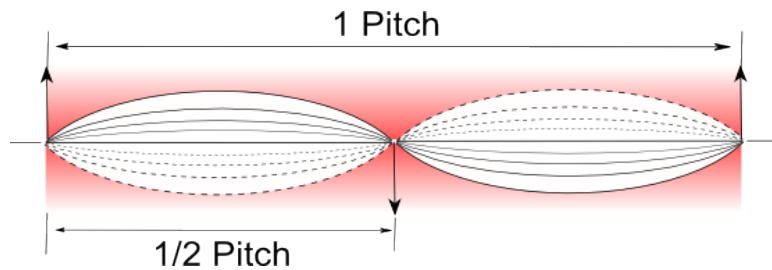


Figure 2.2. – Représentation des rayons à l'intérieur d'une lentille à GRIN de type SH.

La Fig. 2.2 montre une lentille à GRIN à profil SH, d'épaisseur correspondant à une période entière de sinusoïde, le grandissement vaut 1^6 . Pour une épaisseur correspondant à un nombre impaire de demi-période, l'image est inversée ce qui aboutit à un grandissement de -1 .

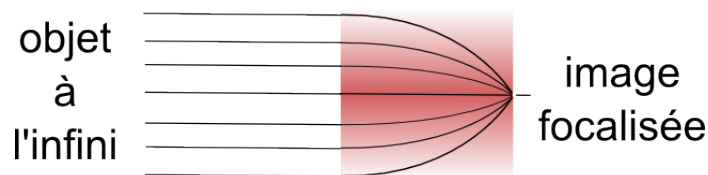


Figure 2.3. – Lentille à GRIN d'épaisseur quart de période.

6. Ce type de lentille image avec un grandissement unitaire un objet situé très proche de la surface d'entrée. L'image est située sur la face de sortie. Ce système est utilisé dans les endoscopes comme relai entre la partie frontale et l'œil.

Le raccourcissement de l'épaisseur t à un quart de période est représenté sur la Fig. 2.3 ($t = f$). On forme alors une lentille qui permet la collimation d'un point source ou la focalisation d'un faisceau provenant de l'infini.

2.2.1. Simulation EM pour des dimensions micrométriques

Une simulation FDTD peut être conduite pour juger la qualité de la lentille lorsque ses dimensions latérales sont de l'ordre de la longueur d'onde. Les simulations ont été effectuées à l'aide d'un logiciel de calcul de différence finies dans le domaine temporel FDTD (pour l'anglais *Finite Difference Time Domain*) pour déterminer les propriétés de focalisation attendues. Les valeurs d'indice correspondent ici à des valeurs accessibles aux indices réels des résines disponibles dans l'infrarouge, avec $n_o=1.6$ et un indice $n_R=1.38$ aux bords (Cf. Fig. 2.4-a), comme nous le verrons dans la partie caractérisation du manuscrit, dans le dernier chapitre (Caractérisation infrarouge des micro-lentilles). L'intensité d'une onde plane se propageant paraxialement dans un milieu à gradient radial de type SH est représentée sur la Fig. 2.4-b.

Dans l'exemple donné ici, le rayon R est légèrement supérieur à la longueur d'onde ($R = 1,12 \lambda$, avec $\lambda = 10,4 \mu m$). A partir du profil d'intensité correspondant, nous pouvons observer une focalisation de la lumière dans le matériau chaque demi-période, tous les $6,5 \lambda$ environ ($67 \mu m$ environ). La formule analytique fournit une valeur très comparable ($67,6 \mu m$)

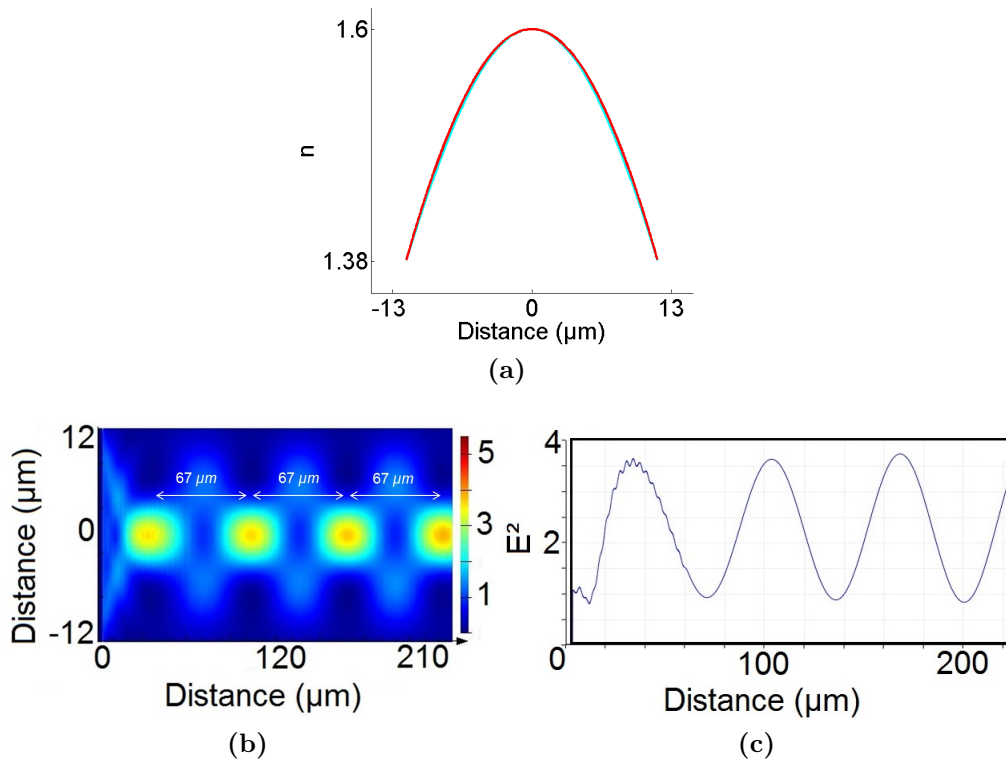


Figure 2.4. – (a) Profil d'indice effectif représenté suivant l'équation A.1 pour $n_o = 1,6$, $n_R = 1,38$, $R = 11,7 \mu\text{m}$; (b) Simulation FDTD 2D de la propagation de la lumière dans un matériau à gradient radial de type SH, d'épaisseur infini; (c) Profil de densité d'énergie correspondant, le long de l'axe optique.

Pour obtenir une focalisation sur le plan de sortie de la lentille avec une lentille quart de période, il faut donc considérer des épaisseurs relativement importantes, de l'ordre de la trentaine de microns, en dépit du contraste d'indice élevé par rapport aux lentilles à GRIN conventionnelles. Structurer un matériau sur une telle épaisseur avec une bonne définition est relativement difficile⁷. Nous considérons ci-après les distances de travail qu'il est possible d'obtenir pour des distances inférieures au quart de période.

⁷. Nous verrons dans le chapitre 4 (Caractérisation infrarouge des micro-lentilles) qu'un contraste d'indice supérieur est accessible. L'épaisseur idéale reste cependant importante

2.2.2. Distance de travail du concentrateur et effet de taille

Les lentilles radiales ayant la distribution d'indice de réfraction donnée par l'équation A.1 sont parfaitement stigmatiques pour des rayons incidents parallèles quand la focalisation a lieu dans le matériau, c'est à dire pour une épaisseur t plus grande ou égale à f . Lorsque t est plus petite que f , la lumière est focalisée à une distance de travail (WD , pour l'anglais *Working Distance*) après l'interface lentille-air. Dans de tels cas, les aberrations croissent typiquement avec l'augmentation de WD . Pour les rayons paraxiaux, une expression analytique de la WD fonction de t a été apportée en approximant le profil SH par une fonction parabolique [99] :

$$WD^{-1} = n_0 \alpha \tan(t\alpha) \quad (2.2)$$

Nous reprenons l'exemple du concentrateur précédent, en fixant cette fois l'épaisseur à un "quart de période" (ici $t = f = \frac{\pi}{2\alpha} \sim 33\mu m$). Le résultat est montré dans la Fig. 2.5-a, pour un contraste d'indice δn égale à 0,22. Comme attendu, une focalisation de la lumière se produit à la surface du concentrateur ($WD = 0\mu m$). Le profil d'intensité montre une augmentation du signal au point de focalisation d'un facteur 5 environ⁸. Nous observons un élargissement assez brutal du spot de focalisation au voisinage de l'interface, ce qui est relativement attendu en raison du déconfinement lié au passage à un milieu bas indice.

Un deuxième concentrateur est montré dans la Fig. 2.5-b, ayant le même contraste d'indice mais avec une épaisseur égale à $6\mu m$. Le déconfinement est plus important, néanmoins la focalisation reste importante et située au voisinage de l'interface. D'après cette simulation,

8. Le facteur d'exaltation F est obtenu ici pour une simulation 2D. Une simulation 3D donne typiquement une exaltation inférieure à F^2 (Cf. "Validité des simulations 2D")

le maximum de focalisation se situe ici à distance proche de $WD_{sim} \approx \lambda$. En revanche, la distance de travail, est largement surestimée par l'équation 2.2 qui prévoit une focalisation à une distance quatre fois supérieure environ.

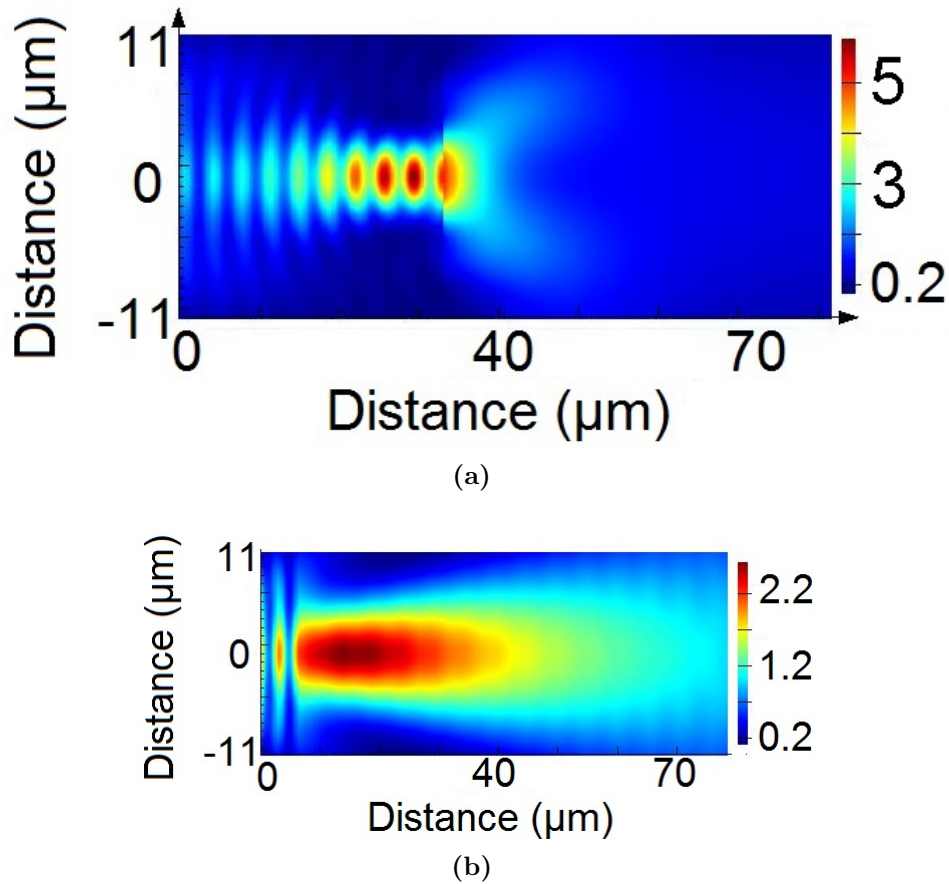


Figure 2.5. – Simulations FDTD pour des concentrateurs similaires au précédent, mais ayant une épaisseur (a) égale à f et (b) égale à $6 \mu m$.

La Fig. 2.6 montre les distances de travail numériques et analytiques en fonction de l'épaisseur des micro-lentilles, et ce pour différents rayons R (les paramètres $\lambda = 10,5 \mu m$, et $n_o = 1,6$ étant fixés).

Dans la Fig. 2.6-a, les tailles des lentilles sont assez larges avec un R égale à $R_1 = 2,5\lambda$ et $R_2 = 5\lambda$. Dans les deux cas néanmoins la distribution d'indice SH est caractérisée par un contraste d'indice $\delta n = 0,22$ défini en $r = R_1 = 2,5\lambda$ (i.e. $\alpha = \alpha(R_1)$) : la WD analytique est donc la même mais la lentille couvre une surface plus grande dans le second cas.

Pour le rayon R_2 , la formule analytique représentée par un trait bleu continu est en bon accord avec les simulations (large surface, représentée par des étoiles). Pour le petit rayon R_1 , un écart très sensible apparait, avec accord très qualitatif seulement pour les très faibles WD, c'est à dire aux plus grandes épaisseurs.

Dans la Fig. 2.6-b, les tailles des micro-lentilles sont plus petites. R est dans ce cas égal à $R_1 = \lambda$ et $R_2 = 2\lambda$, avec une même distribution d'indice caractérisée par un contraste $\delta n = 0,22$ défini en $r = R_1$. Pour ces tailles, la WD analytique surestime dans tous les cas la distance de travail dès lors qu'on reste en delà de l'épaisseur quart-de-période $t = f$.

Dans ce travail de thèse, un profil d'expression légèrement différente a été proposé, en considérant le chemin optique longitudinal $l(r) = n(r) * t$, nécessaire pour transformer le front d'onde plan d'entrée en un front d'onde sphérique, de la forme $exp(ik(|r - r_f|))$, à la sortie de la lame. Dans ce modèle, la focalisation au point r_f est située à la distance de travail WD de l'interface. La relation peut être écrite comme suit :

$$n(r) = \frac{WD\sqrt{1 + \frac{r^2}{WD^2}} + WD}{t} + n_0 \quad (2.3)$$

$$\text{avec } t(WD) = \frac{-WD\sqrt{1 + \frac{R^2}{WD^2}} + WD}{\delta n}$$

et $k = 2\pi/\lambda$, le vecteur d'onde dans l'air.

Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes (Cf. “Distribution radiale d'indice: alternative au profil SH”), et la WD calculée par ce biais dans le cas de microlentilles ne fournit pas d'estimation plus précise. Ces relations 2.3 fonctionnent plutôt bien pour de grandes largeurs de lentilles (cf. Fig. 2.6-b), mais surrestiment, comme nous l'avons vu, la WD pour les lentilles de petites largeurs, et spécialement pour de faibles épaisseurs. Il faut bien sur noter que l'utilisation d'épaisseurs et de largeurs faibles correspondent à un mode de fonctionnement dégradé, qui présente néanmoins deux intérêts: d'une part en raison de la taille des pixels de CCD qui autorise difficilement l'emploi de lentille large, et d'autre part en raison des difficultés de fabrication de lentilles épaisses, et a fortiori si l'on considère que les pertes par absorption ou diffusion au sein du matériau ne sont pas, en pratique, négligeables.

Sur la Fig. 2.6-b, dans la région cerclée où les modèles géométriques n'arrivent pas à prédire les valeurs des distances de travail, nous notons que la valeur WD est maintenue petite, ainsi que les simulations le montrent et que les facteurs d'exaltation restent relativement intéressants sauf pour des très petites valeurs de t (par exemple $< \lambda/2$). Cette région peut ainsi être ciblée pour produire des concentrateurs de lumière, à l'échelle de la longueur d'onde ou à une échelle sub-longueur d'onde.

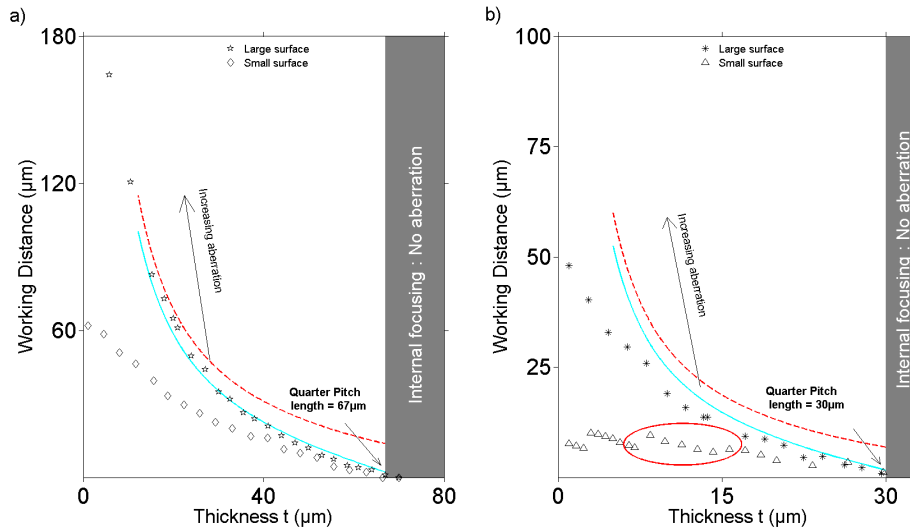


Figure 2.6. – Distance de travail obtenue analytiquement et par simulation FDTD, en fonction de l'épaisseur de la lentille (a) concentrateurs de petite largeur $r_0=5\lambda$; $r_0=2,5\lambda$; (b) concentrateurs de très petite largeur $r_0=2\lambda$ et $r_0=\lambda$; Les courbes analytiques $WD(t)$ (en bleu) correspondent à l'équation standard (A.1). Les valeurs obtenues par simulation FDTD apparaissent en tant que symboles, les étoiles correspondent à la lentille ayant la plus grande largeur. Les paramètres de simulation sont $\lambda=10,5 \mu m$; $n_0=1,6$; et $\delta_n=0,22$; définis pour $r=2,5\lambda$ en (a) et pour $r=\lambda$ en (b).

2.3. Introduction au design des micro-concentrateurs structurés

La réalisation des concentrateurs nécessite de structurer un matériau 3D avec une résolution inférieure au micron. Nous verrons dans le chapitre 3 (Structuration par lithographie 3D) que deux types de résines ont été considérées dans ce travail: une résine positive et une résine négative:

- Avec la résine positive, la structure est réalisée sur une couche polymère étalée sur

tout le substrat. Il suffit d'insoler le polymère au niveau des porosités désirées pour former les pores (après développement).

- Pour la résine négative, la structure complémentaire est insolée pour solidifier par polymérisation la résine.

Le gradient d'indice est introduit par un gradient de porosités d'air. Diverses formes peuvent-être envisagées pour former les inclusions. Nous avons considéré deux types de pores:

- Des cylindres d'axes parallèles à l'axe de la micro-lentille.
- Des pores, similaires aux cylindres, mais de section carrée.

De prime abord, le choix de porosités cylindriques semble plus naturel dans la mesure où il n'y a pas de direction privilégiée. En particulier, les sections circulaires sont intéressantes pour la résine positive avec laquelle un motif circulaire plus ou moins large est produit en une exposition, en jouant sur la dose.

Pour la résine négative, le problème est différent puisque l'on insole le motif complémentaire. Il est alors plus simple et efficace de réaliser des lignes droites, pour former des porosités à section carrés. Cela n'impacte pas sensiblement les performances attendues, dans la mesure où les motifs restent petit vis à vis de la longueur d'onde.

Les deux approches sont représentées sur la Fig. 2.7.

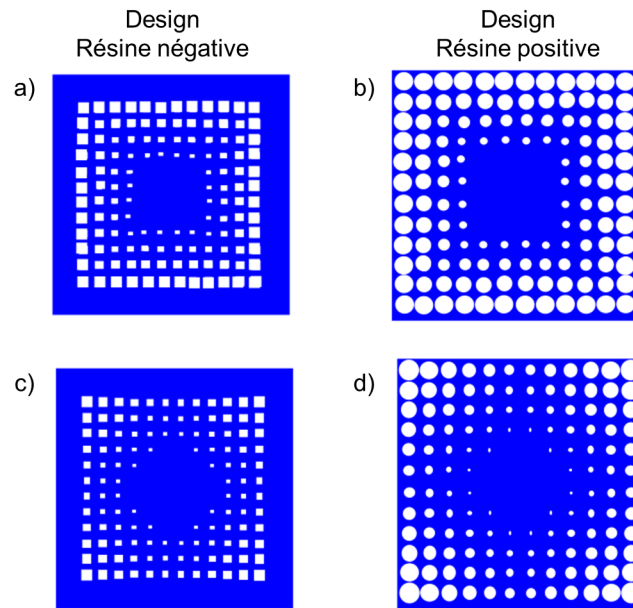


Figure 2.7. – Vue de dessus des designs de concentrateurs considérés au cours de cette thèse dans le but d’être réalisés avec (a, c) la résine négative et (b, d) la résine positive. (c, d) Designs optimisés : la section des pores varie avec la distance radiale au centre.

Dans la version la plus simple, quatre zones carrées sont définies comprenant des diamètres d’inclusions constants (motif a et b). Dans la version plus avancée (motif c et d), le diamètre des pores varie au sein d’une même zone carrée, en fonction de la distance radiale au centre de la structure.

Enfin des designs ont été réalisés pour avoir des fonctionnements aux assez courtes longueurs d’onde infrarouge (autours de $5 \mu m$) et à des longueurs d’ondes plus importantes (autour de $10 \mu m$). Les designs pour ces deux domaines ne présentent pas de différences notables, mis à part un facteur d’échelle.

Loi d'homogénéisation

Pour obtenir le profil SH représenté par l'équation A.1, un gradient d'indice doit être créé dans le bloc de matériau utilisé. Les constantes optiques du milieu sont estimées par la théorie du milieu effectif classique de Maxwell-Garnett (MG) [100, 101, 102]. Ce modèle permet effectivement d'obtenir la permittivité effective (et éventuellement la perméabilité effective) d'un milieu hôte homogène comprenant des inclusions discrètes⁹ petites devant la longueur d'onde.

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff} + \varepsilon} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{\varepsilon_0 + \varepsilon} f \quad (2.4)$$

où ε_0 et ε sont les permittivités du matériau et des inclusions (ici les pores d'air), respectivement¹⁰. D'après le modèle de MG, f correspond à la fraction volumique du matériau ε_0 .

Pour illustrer notre approche, nous prenons l'exemple des concentrateurs (a) et (b) sur la Fig. 2.8. Les structures étant invariantes dans la direction z hors plan, la fraction volumique f est égale à $1 - \frac{S_t}{S}$ avec S_t la surface des inclusions d'air dans chaque zone, et S la surface de la zone considérée. Pour les structures (c) et (d), la formule est la même, mais il faut évaluer la constante diélectrique dans chaque cellule associée à un pore.

9. La théorie du milieu effectif de Maxwell-Garnett, est établie en généralisant les formules de Clausius-Mossoti donnant la permittivité (ou perméabilité) à partir de la polarisabilité des atomes ou molécules (ou leur moment magnétique) composant un milieu. Pour le calcul de la permittivité effective avec MG, on remplace la polarisabilité moléculaire par la polarisabilité des inclusions. Selon la forme analytique donnée à ces polarisabilités, on parle de théorie classique de MG, ou bien de théorie étendue. Dans la théorie classique, la polarisabilité de petites sphères diélectriques sous champ statique est utilisée, ce qui conduit au résultat donné. Le résultat fourni est erroné au voisinage des éventuelles résonance de Mie des inclusions. La théorie étendue de MG utilise ainsi les polarisabilités dynamique de Mie.

10. La validité de cette approche est estimée dans l' "Validité des simulations 2D".

Simulations électromagnétiques 2D

Compte tenu de l'assez bonne symétrie de révolution des structures envisagées, un calcul 2D peut fournir une bonne estimation des propriétés de focalisation des micro-lentilles. Nous pouvons remarquer que les profils d'indice des structures (a) et (c) sont identiques dans la direction diagonale, et de même pour les structures (b) et (d). Pour les simulations électromagnétiques 2D, c'est dans cette direction que nous effectuerons la simulation. Notons toutefois, pour un calcul 2D, que l'indice effectif se trouve modifié si l'on effectue une simple coupe à travers la diagonale pour définir les zones. Ainsi, qu'il est montré dans l' "Validité des simulations 2D", que l'on peut modifier le diamètre des trous pour obtenir un comportement similaire au calcul 3D. Cette modification vise simplement à conserver la bonne valeur de f (fraction volumique).

2.4. Design de micro-concentrateurs structuré autour de $10 \mu m$

2.4.1. Exemple de design pour une résine négative ($10 \mu m$)

Profil continu

Le profile d'indice SH continu recherché est identique à celui présenté sur la Fig. 2.4-a. Il est représenté à nouveau sur la Fig. 2.8-a : on considère un indice de réfraction de la résine égale à 1,6 et un rayon de $12 \mu m$ qui correspondra à la demi-diagonale de la structure carrée délimitant le concentrateur. Pour minimiser les éventuels problèmes d'absorption et faciliter la fabrication, une épaisseur de $6 \mu m$ est choisie. La Fig. 2.8-b montre à nouveau la simulation électromagnétique 2D correspondant à ce type de structure, illuminée ici à

une longueur d'onde de $10,4 \mu\text{m}$, correspondant à la longueur d'onde d'émission d'un de nos lasers IR. L'éclairage est une onde plane polarisée suivant l'axe vertical de la figure et se propageant de gauche à droite, dans l'axe de la lentille. Une focalisation de la lumière est obtenue à une distance de travail de $9 \mu\text{m}$ environ. Un profil horizontal de la densité d'énergie, passant par le point focal est représenté dans la Fig. 2.8-c.

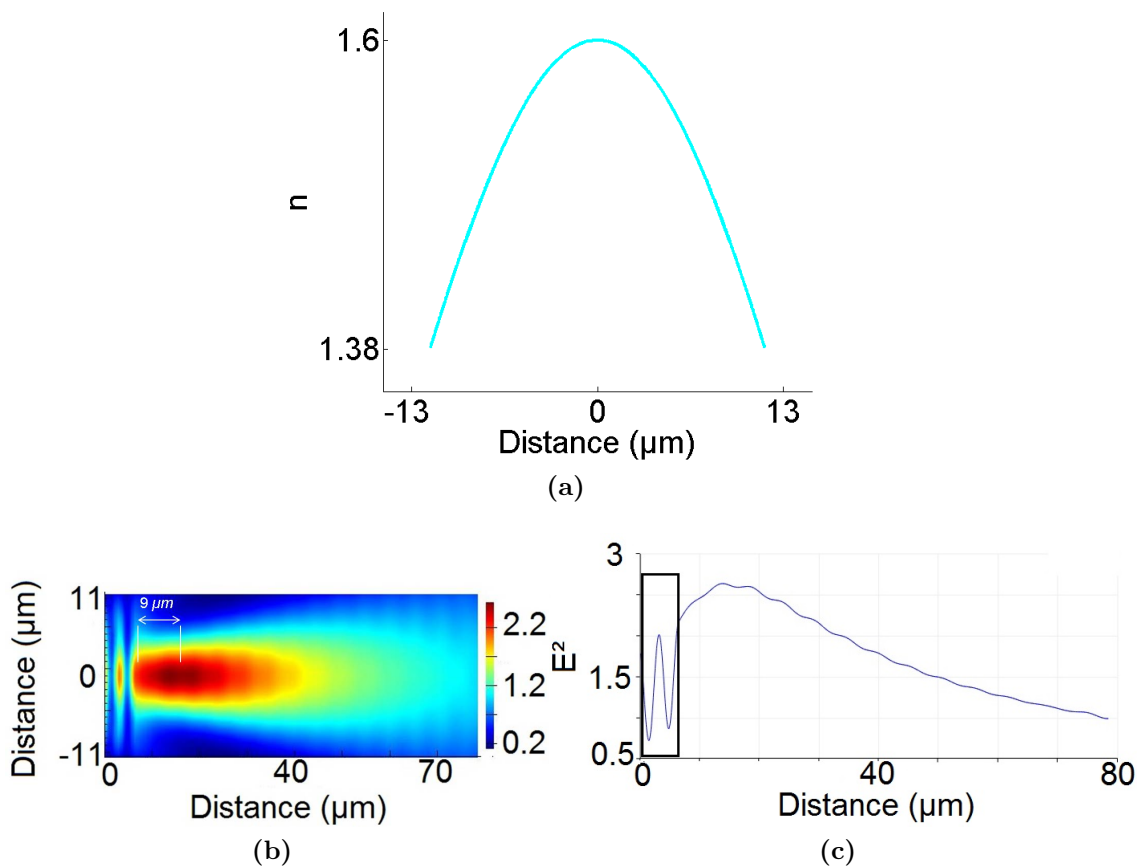


Figure 2.8. – (a) Profil d'indice effectif représenté suivant l'équation A.1 pour $n=1,6$; (b) Simulation FDTD en 2D, du spot obtenu par le concentrateur à profil continu dans un matériau polymère à indice de réfraction égale à $n=1,6$ pour une épaisseur de $6 \mu\text{m}$; (c) Profil de densité d'énergie correspondante, le long de l'axe optique.

Discrétisation du profil :

A partir des indices, les fractions f peuvent être calculées en fonction de r . On obtient ainsi un f pour chaque cellule au sein des quatre zones, et nous en déduisons les sections des inclusions. Le résultat est représenté dans la Fig. 2.9-a. Les pores ont des sections de $(480 \text{ nm})^2$ à $(1210 \text{ nm})^2$ réparties sur une grille régulière de $1,5 \mu m$ de pas.

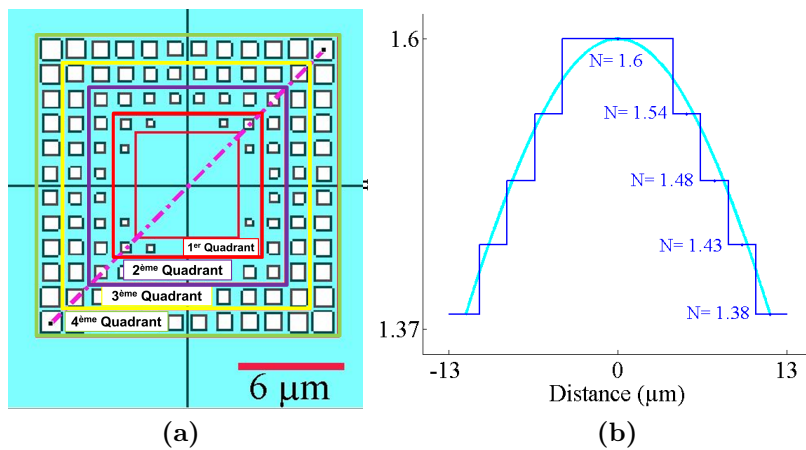


Figure 2.9. – Design réalisé en considérant un polymère ayant un indice de réfraction de $n = 1,6$ (a) Vue de dessus; et (b) Profil d'indice effectif discrétisé du concentrateur (en lignes bleues continues) et continu.

Validation du design

Le concentrateur discrétisé représenté dans la Fig. 2.9-a est simulé, dans le but de vérifier son fonctionnement dans le domaine IR, et précisément à la longueur d'onde de $10,4 \mu m$.

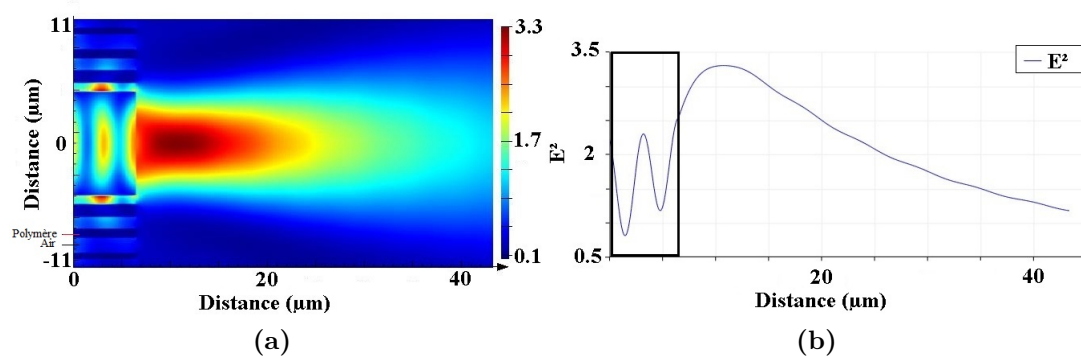


Figure 2.10. – (a) Simulation FDTD en 2D, du spot obtenu par le concentrateur à profil discret à trous carrés dans un matériau polymère à indice de réfraction égale à $n=1,6$ pour une épaisseur de $6 \mu m$. (b) Profil de densité d'énergie correspondante le long de l'axe optique.

La Fig. 2.10-a montre que la densité d'énergie présente un maximum après le concentrateur à une distance de $5 \mu m$ environ. La concentration est légèrement plus efficace avec une exaltation de d'environ 3.3. Cette différence provient en partie du calcul effectué sur un profil 2D qui surestime un peu le contraste d'indice. Par ailleurs, l'indice au centre du concentrateur discrétisé est maximal au centre sur une zone assez large par rapport au cas continu. La taille latérale du spot estimée à mi-hauteur est d'environ $6 \mu m$ contre $7 \mu m$ pour le profil continu.

2.4.2. Exemple de design pour une résine positive ($10 \mu m$)

La même approche peut-être poursuivie pour des porosités circulaires, adaptées à la résine positive. Un design a ainsi été réalisé en considérant cette fois un indice de réfraction de la résine égale à 1,5. La Fig.2.8-a montre le profil d'indice continu recherché dans ce cas, pour une largeur totale selon la diagonale du concentrateur carré d'environ $30 \mu m$.

L'indice étant un peu inférieur, la distance de travail tend à être supérieure, et une épaisseur plus grande est choisie: $10 \mu m$. Image et profil d'intensité en sortie de la lentille sont représentés sur les Fig. 2.8 (b-c).

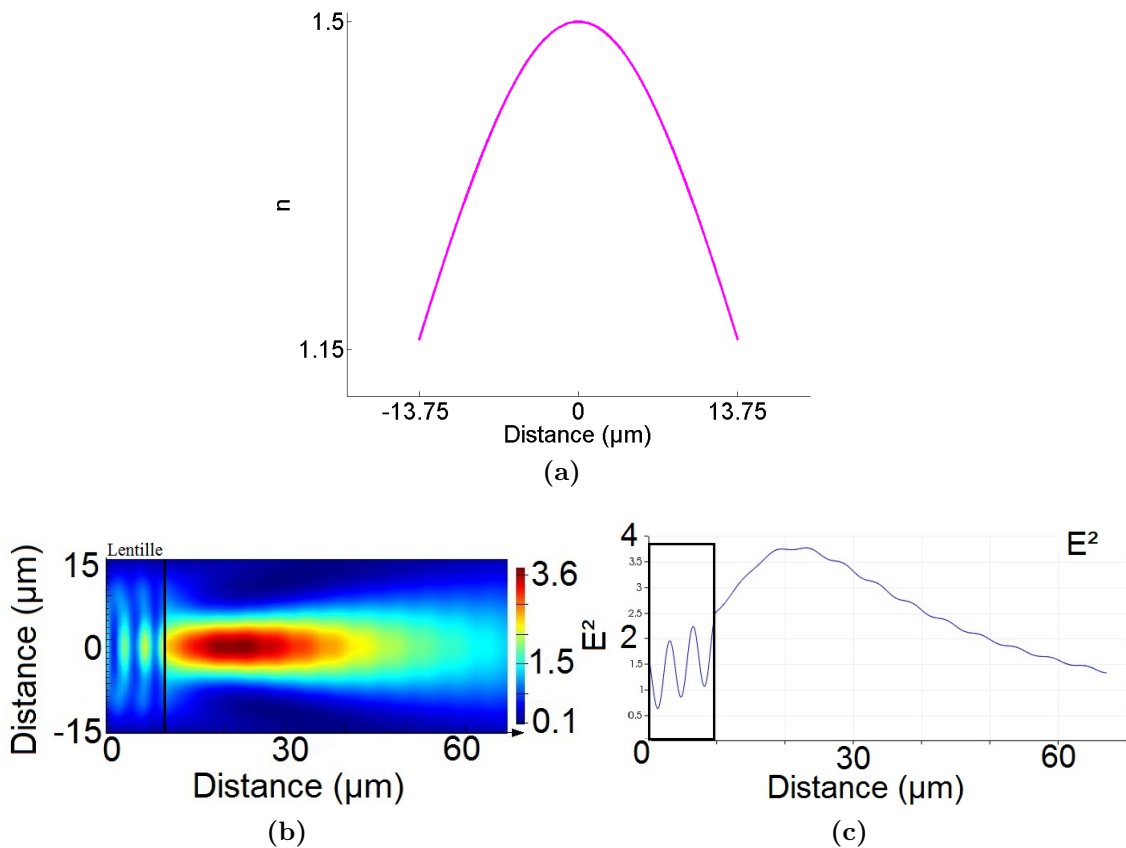


Figure 2.11. – (a) Profil d'indice effectif recherché (b) Simulation FDTD 2D du spot obtenu pour une épaisseur de $10\mu m$.(c) Profil de densité d'énergie le long de l'axe optique.

Pour une grille de pas $1,78 \mu m$, le calcul des facteurs de remplissage f donne des diamètres d'inclusion variant entre $860 nm$ et $1600 nm$. Le design est représenté sur la Fig. 2.12-a, avec le profil d'indice continu et discrétisé correspondant selon la diagonale (cf. Fig. 2.12-b).

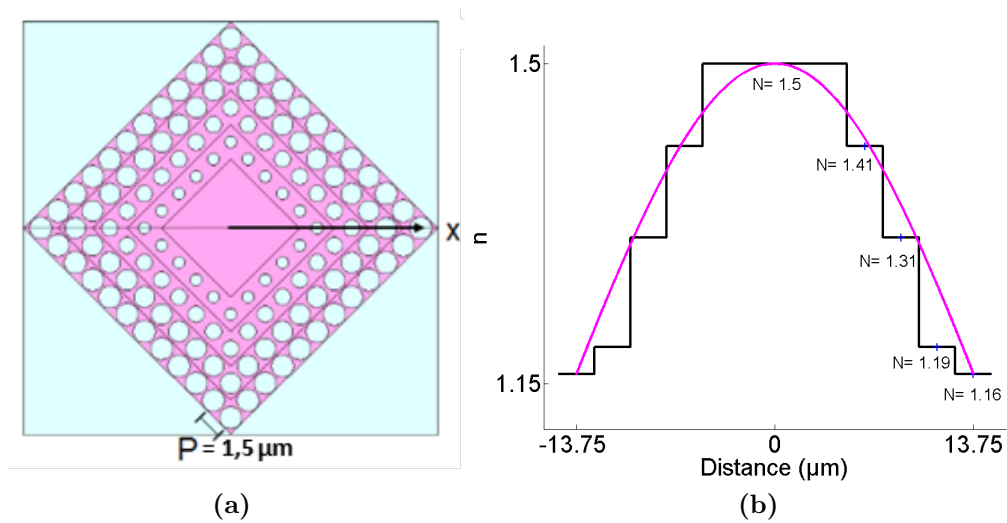


Figure 2.12. – Vue de dessus (a) et profil d'indice effectif (b) du concentrateur à porosités circulaires; design réalisé en considérant un matériau ayant un indice de $n=1,5$ fonctionnel à $\lambda = 10,4\mu m$.

La simulation 2D pour le concentrateur à trous circulaires montre une focalisation de la lumière pour une longueur d'onde de $10,4\mu m$. Le facteur d'exaltation est d'une valeur proche de 4. La Fig. 2.13-a montre une distance de travail de $6\mu m$ par rapport à la surface de sortie. Le profil d'intensité est représenté sur la Fig. 2.13-b. Les mêmes remarques peuvent être faites quant à la taille du spot qui est sensiblement plus confiné dans le cas discrétisé.

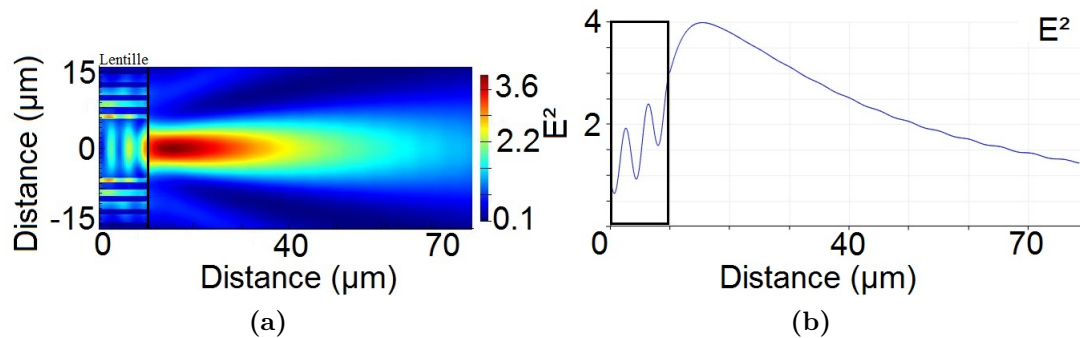


Figure 2.13. – (a) Simulation FDTD en 2D du concentrateur MM discrétisé à trous circulaires; (b) Profil associé, le long de l’axe optique. Le concentrateur est encadré d’une ligne noire. L’onde plane incidente vient de la gauche.

2.5. Design de micro-concentrateurs structurés autour de $5 \mu m$

Nous verrons que la résolution de la technique de fabrication permet de fabriquer des motifs de dimensions nettement submicroniques. Nous pouvons donc envisager la réalisation de concentrateurs avec des porosités de pas et de dimensions inférieures, de manière à obtenir un milieu homogène pour des longueurs d’ondes plus petites. Nous verrons dans la partie caractérisation (Caractérisation infrarouge des micro-lentilles) que les résines utilisées possèdent une assez bonne transparence en dessous de $6 \mu m$, et nous possédons par ailleurs un laser émettant à $5,67 \mu m$ permettant d’envisager une caractérisation du dispositif dans ce domaine.

2.5.1. Exemple de design pour une résine positive

La Fig. 2.14-a représente les nouvelles dimensions du concentrateur à trous circulaires présentant des diamètres répartis entre 464 nm et 864 nm . Le profil d'indice choisit pour ce design est similaire au concentrateur à porosité circulaire validé autour de $10\mu\text{m}$, en supposant que l'indice de réfraction soit aussi proche de $n = 1,5$. La simulation électromagnétique est effectuée à une longueur d'onde de $5,67 \mu\text{m}$, pour une épaisseur de $6,7\mu\text{m}$. Les résultats de simulation montrent un spot de focalisation avec un facteur d'exaltation de l'ordre de 3,5, proche de celui obtenu à une longueur d'onde de $10,4 \mu\text{m}$. La taille de spot est de $3,5 \mu\text{m}$ et la distance de travail est égale à $2 \mu\text{m}$ environ.

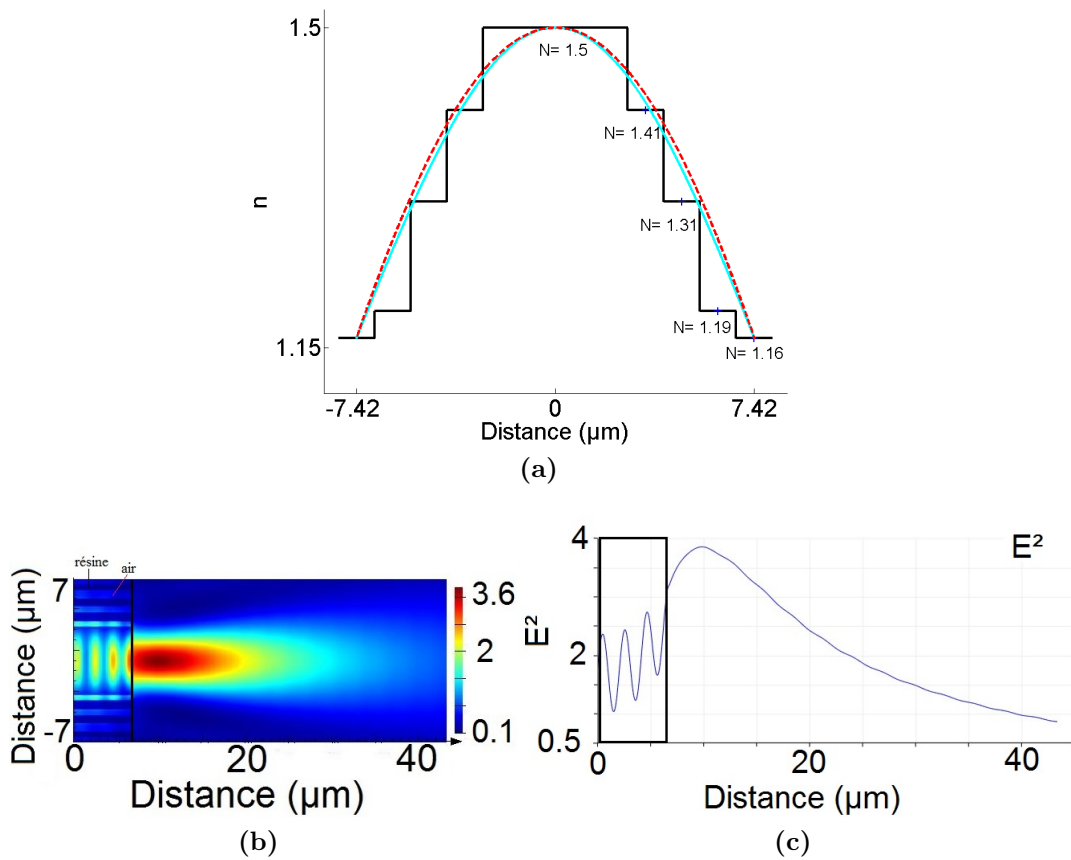


Figure 2.14. – (a) Profil d'indice effectif, pour $n=1,5$ représenté suivant les 2 modèles : A.1 (courbe continue) et le modèle de l'équation 2.3 (courbe pointillée); (b) Simulation FDTD en 2D, du spot obtenu par le concentrateur à trous circulaires compatible avec la longueur d'onde de $5,67 \mu m$; (c) Profil de densité d'énergie correspondante le long de l'axe optique.

2.5.2. Exemple de design pour une résine négative

Pour ce micro-concentrateur, la simulation est également faite à $5,67 \mu m$. Nous verrons dans la partie simulation que la résine négative à cette longueur possède visiblement un indice nettement inférieur. Nous considérons ici une valeur d'indice de 1,32, et un

contraste d'indice réduit à $\sim 0,1$ seulement (cf. Fig. 2.15-a). Les tailles des inclusions sont alors réparties entre 259 nm et 653 nm , et l'épaisseur du concentrateur est de $3.2 \mu\text{m}$. La simulation est représentée sur la Fig. 2.15-b. Le spot de focalisation est nettement moins intense dans ce cas, avec un facteur d'exaltation d'intensité de l'ordre de 2. La taille de spot est de $3,5 \mu\text{m}$ et la distance de travail est égale à $2 \mu\text{m}$ à peu près. L'intensité plus faible provient d'une part de l'indice et du contraste d'indice plus faible mais aussi de l'épaisseur assez faible choisie qui entraîne un mode de fonctionnement relativement dégradé.

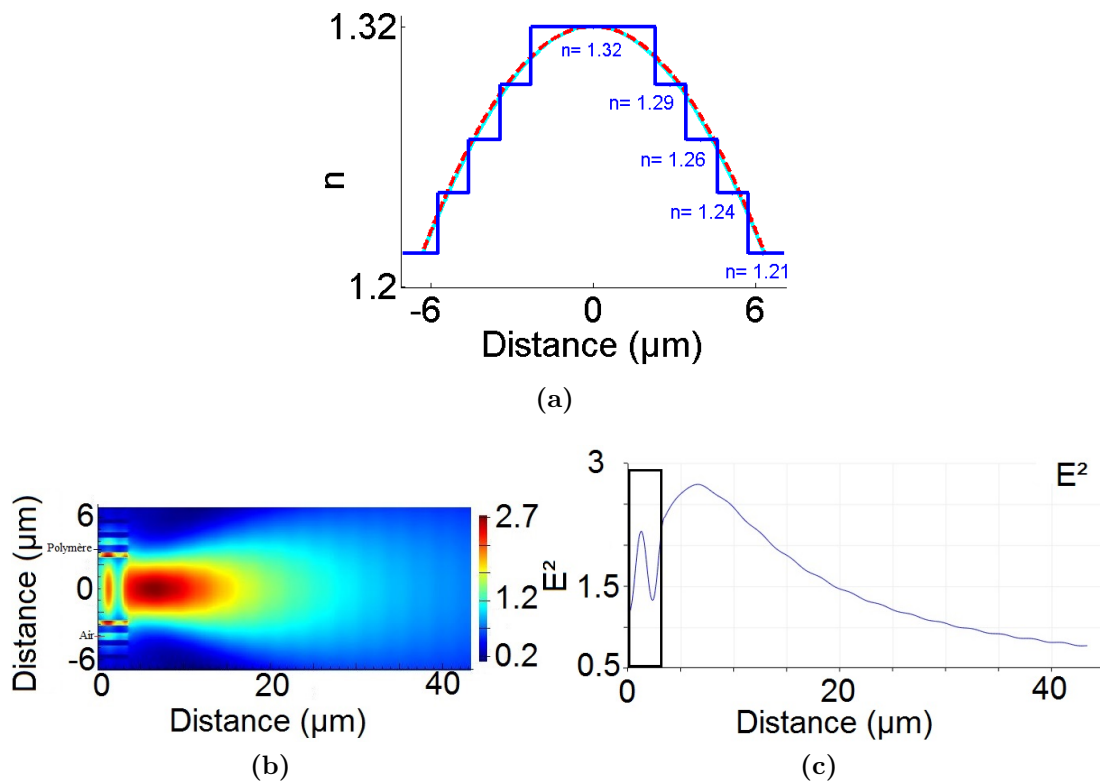


Figure 2.15. – (a) Profil d'indice discrétisé du concentrateur à trous carrés, pour $n=1,32$ représenté suivant les 2 modèles : A.1 (courbe continue) et le modèle de l'équation 2.3 (courbe pointillée); (b) Simulation FDTD associée (c) Profil relevé le long de l'axe optique.

2.6. Ajout d'un élément plasmonique

Les microlentilles que nous avons étudiées présentent, en face de sortie, une face plate. Cette surface plate est dépourvue de trou au centre, là où se produit la concentration. Le dispositif peut donc être vu comme une plateforme au centre de laquelle un champ relativement intense peut être présent. Diverses structures peuvent potentiellement être placées sur ce centre, en dehors d'un éventuel détecteur, dans le but de confiner davantage la lumière. Nous avons en particulier la possibilité de placer des antennes métalliques de type "bow-tie", au sein desquelles la partie active d'un détecteur pourrait être placée.

Pour obtenir une efficacité maximale, il est préférable dans ce cas de travailler avec une lentille d'épaisseur "quart-de-période" dont nous avons vu qu'elle produit une focalisation maximale au niveau de la face de sortie exactement. Une simulation FDTD a ainsi été réalisée, en considérant une lentille polymère quart-de-période et en ajoutant deux bâtonnets métalliques séparés par un espace dans le but de concentrer la lumière dans cet espace. La simulation 2D montre une augmentation du facteur d'exaltation de ~ 23 représentée dans la Fig. 2.16 (au lieu de $\sim 3,5$ sans antenne - Fig. 2.10). Le facteur d'exaltation pour la longueur d'onde considérée est optimisé en jouant sur la largeur du gap.

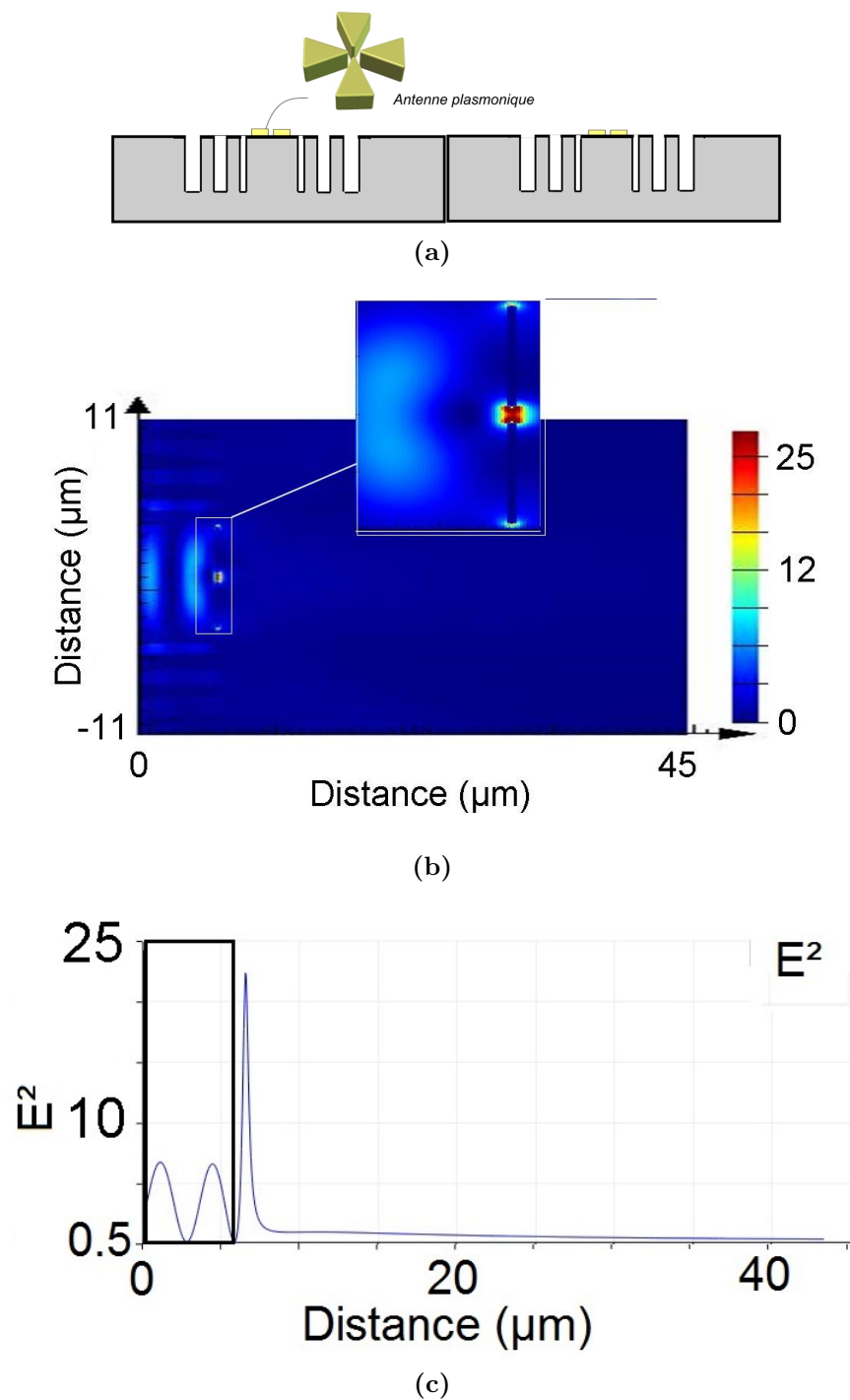


Figure 2.16. – (a) Image représentant la coupe d'un concentrateur polymère discrétisé d'épaisseur quart-de-période doté d'antenne plasmonique pour créer un mode de gap. (b) Simulation FDTD 2D montrant l'augmentation de la focalisation au niveau du gap formée par deux bâtonnets d'or. (c) Profil de densité d'énergie correspondant, le long de l'axe optique.

2.7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'approche développée pour réaliser le design de micro-concentrateurs de lumière de dimensions comparables à la longueur d'onde incidente. Le profil d'indice suit la SH, et est réalisé à l'aide d'un gradient de porosité décrit par la théorie du milieu effectif donné par MG. Afin de limiter les éventuelles pertes par absorption et limiter l'épaisseur de la lentille, nous nous sommes intéressés principalement à des épaisseurs légèrement sub-longueur d'onde; nous avons vu en effet que de telles épaisseurs permettent d'exalter le champ de manière non négligeable dans le voisinage immédiat de la lentille. Des designs ont été détaillés, adaptés à l'utilisation d'une résine positive (trous circulaires) et d'une résine négative (trous de section carrée). Pour des valeurs réalistes d'indice, nous avons pu voir que les spots produits ont une largeur à mi-hauteur d'environ $0,6 \lambda$. Les facteurs d'exaltation en intensité sur des calculs 3D sont proches de 5 pour des résines d'indice 1.6 et un contraste de 0,22. La pertinence du couplage avec un élément plasmonique à été illustré par une simulation dans le cas d'une lentille d'épaisseur quart-de-période.

3. Structuration par lithographie 3D

Ce chapitre porte sur l'étude de la structuration par la lumière de résines photosensibles et sur la fabrication de structures de métamatériaux (MMs) par photopolymérisation de résine négative, ainsi que par photodissociation de résine positive. Il débutera par une introduction qui traitera les différentes approches de réalisation des MM sur la gamme de 4 à 10 μm . Sera ensuite introduit le principe de photopolymérisation ainsi que la technique de photopolymérisation à deux photons avant d'exposer les différents travaux de réalisation des MM par cette technique. Après l'étude et l'optimisation des paramètres expérimentaux des résines utilisées, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la réalisation par la technique de lithographie 3D d'un concentrateur de lumière fonctionnel dans l'IR.

3.1. Introduction

3.1.1. Lithographie à deux photons (TPL) pour la réalisation de MM

Nous avons mentionné que pour obtenir des dispositifs à base de MM efficaces et notamment des concentrateurs de lumière, il faut pouvoir réaliser des couches épaisses de métamatériaux, ce qui implique un passage des techniques 2D conventionnelles vers des

techniques 3D (voir Fig. 3.1). La déposition de multicouches est la méthode la plus répandue pour la réalisation des structures 3D [103]. Des MM de 250 nm d'épaisseur ont ainsi été réalisés par la méthode classique de lithographie électronique, couche par couche, et ont donné lieu à une réponse dans le visible [70].

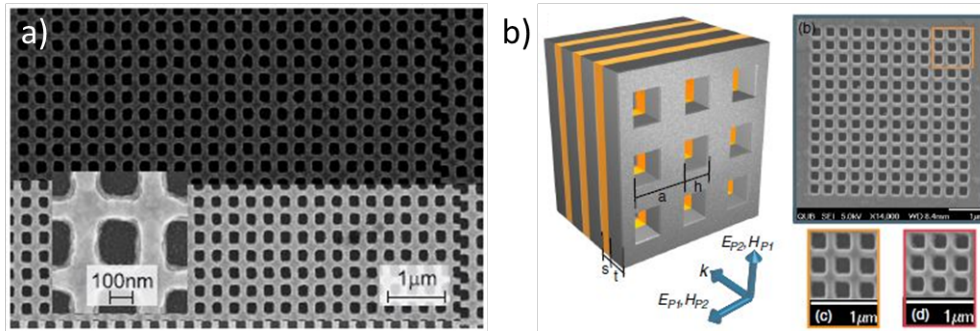


Figure 3.1. – Réalisation de structures de (a) MM 2D ayant un indice négatif (pour $\lambda = 780 \text{ nm}$) obtenues par la technique de lithographie électronique présentant de grandes pertes; (b) MM 3D constituée de 7 couches “fishnet” ayant un indice négatif dans le domaine visible (pour $\lambda = 640 \text{ nm}$) structurée par lithographie électronique et présentant de plus faibles pertes. *Les figures sont adaptées de [104] (a) et [103] (b).*

Cependant cette méthode multi-étapes est très coûteuse et les procédures d’alignement deviennent critiques pour des structures fonctionnant dans la gamme du visible et il n’est guère possible d’aller vers des structures complexes d’épaisseur micrométrique. La technique la plus prometteuse est le couplage de la photolithographie par écriture laser directe avec la technique de simple [74] ou double inversion [105] déclarée par Wegener *et al.* basée sur la technique de lithographie à deux photons (pour l’anglais Two-Photon Lithography – *TPL*). Cette technique est utilisée pour réaliser un véritable moule de polymère 3D (voir Fig. 3.2-a). Ainsi le modèle fabriqué peut être transféré ou rempli par différentes techniques de dépôts comme le dépôt de couches atomiques, dépôt chimique en phase vapeur ou par électrodéposition de métal [78] pour obtenir le matériau désiré, comme montré dans la Fig. 3.2-b. Dans le cas d’un modèle transféré, le polymère est éliminé,

en fonction du type de résine, par gravure ionique réactive (pour l'anglais Reactive Ion Etching – RIE), par voie humide ou par plasma O_2 .

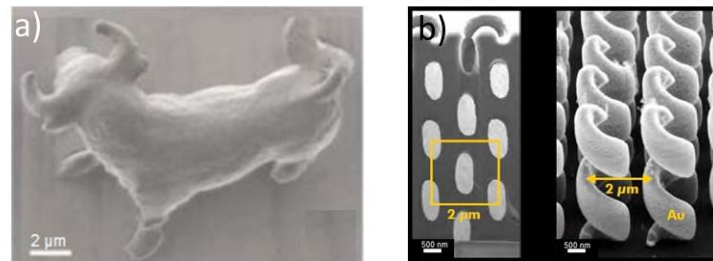


Figure 3.2. – Images MEB des structures réalisées avec la technique de TPL illustrant sa capacité de cette technique à réaliser des structures 3D arbitraires. (a) Micro-taureau micro-taille représentant la haute résolution de la technique. (b) Structures de MM représentant des hélices en or structurées avec la technique de TPL et suivie par une électrodéposition par voie chimique. *Adaptée de [76] (a) et [78] (b).*

3.1.2. Principe de la lithographie à deux photons (TPL)

La technique de polymérisation à deux photons permettant le passage d'une structuration 2D à une structuration 3D, résulte du phénomène d'absorption à deux photons. Développée en 1931, par Gopper-Mayer, la théorie d'absorption à deux photons n'a pu être observée qu'en 1961, avec l'invention du laser. En effet, l'absorption à 2 photons est un phénomène qui nécessite une haute densité en photons, d'un point de vue spatial (laser focalisé) et temporel (laser pulsé en femto- ou picoseconde). Il s'agit d'un processus non-linéaire d'absorption. Ici, une molécule va absorber simultanément deux photons de même longueur d'onde (λ_1). L'absorption simultanée des deux photons va exciter la molécule d'un état électronique de basse énergie à un état de plus haute énergie; la différence d'énergie entre l'état plus bas et les états supérieurs de la molécule étant égale à la somme des énergies des deux photons (E_1 et E_2).

Cette excitation électronique est équivalente à celle apportée par un photon unique $\lambda_2 =$

$\lambda_1/2$ d'énergie E_3 ($E = hc/\lambda$) :

$$\Delta E = E_1 + E_2 = E_3$$

La probabilité d'absorption à deux photons varie proportionnellement au carré de la puissance du laser. En effet, lorsqu'un faisceau laser est focalisé à travers un objectif de microscope de forte ouverture numérique, la zone où ce processus d'absorption est probable, est une forme tridimensionnelle en « grain de riz » dont les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde d'excitation. C'est cette propriété de sélectivité spatiale qui rend le processus intéressant pour la réalisation de structures nanométriques par photopolymérisation. Depuis les premières réalisations des structures 3D avec la TPP par Kawata *et al.* [75], en 1997, un grand intérêt a été porté à cette nouvelle technique. Différentes structures ont été réalisées dans les différents domaines d'applications dont des microlentilles et des guides d'ondes [106, 107]. Initialement connue pour la réalisation de structures polymères, cette technique a été utilisée récemment pour fabriquer des structures 3D métalliques sur de petites et larges surfaces [108]. Elle est ainsi privilégiée pour la réalisation d'un nombre croissant de métamatériaux bi et tridimensionnels.

En particulier, des métamatériaux de hautes qualités ont été fabriqués dans le domaine du proche IR par TPL, en utilisant une résine négative (SU8) pour fabriquer des motifs polymères suivi d'un dépôt d'argent en phase vapeur par procédé chimique. Une telle structuration¹ a produit un indice réel négatif autour d'une longueur d'onde de $3,85 \mu m$ [109, 110].

1. Il s'agit de résonateur en anneau (En anglais: Split Ring Resonator – SRR) polymère recouvert par une couche fine de métal (argent), fonctionnant sur une zone de fréquences très limitée.

Réalisation de microlentilles MM par la technique TPL

La technique de TPL constitue une bonne solution pour la fabrication de lentilles à GRIN complexes grâce à la possibilité de fabriquer des structures tridimensionnelles avec une résolution sub-micrométrique.

Un autre exemple de réalisation de lentilles à GRIN à base de métamatériaux, en utilisant la technique de TPL a été rapporté. Il s'agit d'une structuration de polymère sous forme de « woodpile » où l'indice effectif local est contrôlé par le volume de polymère dans chaque zone structurée sous forme de lignes polymérisées constituées de cristaux photoniques. L'indice effectif varie entre $n=1,52$ (pour une zone tout polymère) et $n=1$ (dans une zone non polymérisée après développement). Le concept de structuration choisi pour réaliser ce « woodpile » est selon la géométrie de symétrie de diamant. Ainsi, une cape d'invisibilité tridimensionnelle est réalisée selon le concept d'une structure de métamatériau à gradient d'indice opérationnelle à des longueurs d'onde dans le domaine visible. Le phénomène d'invisibilité est démontré dans le papier pour des longueurs d'onde entre 1,5 et 2,7 μm [111].

Un autre concept de fabrication des microlentilles à GRIN avec la TPL a été proposé [112]. Il s'agit de faire varier localement l'indice de réfraction dans un bloc de polymère sans relief. La réalisation consiste en une construction par photopolymérisation d'un bloc de polymère (cube) présentant un gradient de réticulation obtenu grâce à un gradient d'intensité du laser. Cette dernière est ajustée d'une manière fine de façon à obtenir un gradient d'indice de réfraction au sein de la microlentille. Une étude consistant à traiter les spectres obtenus à l'aide d'un micro-spectromètre Raman des zones irradiées avec un gradient d'intensité a été effectuée, afin de déterminer le taux de réticulation du polymère en fonction des différents paramètres de structuration. Le taux de réticulation a ensuite

été corrélé à l'indice de réfraction du polymère. Toutefois, le contraste de d'indice effectif obtenu est faible et aucune application de cette lentille à GRIN n'a été démontrée.

Dans le contexte de la détection infrarouge et notamment l'imagerie infrarouge moyenne, les lentilles à GRIN réalisées selon le concept des métamatériaux, représentent une solution intéressante pour améliorer les performances photométriques en focalisant la lumière dans des zones actives de plus en plus petites. En effet, la capacité de focaliser la lumière directement au niveau du pixel est hautement souhaitable afin de réduire le volume du détecteur et ainsi son bruit thermique, tout en ayant un encombrement et une résolution optimale. Ainsi, la TPL fournit une solution idéale pour la structuration tridimensionnelle complexe des microlentilles à GRIN grâce à sa bonne résolution spatiale et la possibilité d'obtenir un large contraste d'indice.

Dans ce chapitre, la structuration des lentilles à GRIN à base de MM 3D est effectuée à l'aide d'un système professionnel de lithographie 3D, appelé "*Nanoscribe*", qui opère par FsDLW (écriture direct d'un laser femto-seconde pour l'anglais Femto-second Direct Laser Writing). Ce système a atteint à l'échelle internationale un niveau de maturité lui permettant d'être considéré comme la technique la plus prometteuse pour la fabrication 3D de MM [75, 76]. Ainsi la fabrication des MM par ce système sera réalisée en utilisant deux types de résines photosensibles : la première est une résine négative à base d'acrylates alors que la deuxième est une résine positive commerciale [113]. La réponse photochimique de ces deux types de résine sera ainsi étudiée dans le but de réaliser des concentrateurs fonctionnels dans le domaine IR.

Les résines négatives utilisées pour la lithographie 3D sont des solutions photopolymérisables constituées d'un ou plusieurs monomères et d'un photoamorceur qui produit des espèces réactives après absorption de la lumière pour déclencher une réaction de pho-

topolymérisation. Le monomère, souvent multifonctionnel, assure les propriétés mécaniques alors que le photoamorceur qui doit absorber simultanément deux ou plusieurs photons, amorce une réaction en chaîne dans le volume de focalisation du laser. Cette réaction entraîne une polymérisation du monomère ainsi qu'une réticulation entre les molécules du polymère. La masse moléculaire de la résine augmente donc dans les zones insolées qui deviennent insolubles dans le solvant de développement. Ainsi lors du développement, les zones non insolées sont éliminées. Pour les résines dites positives, le composé photosensible produit, lors de l'irradiation, des espèces qui modifient la solubilité de la résine de base par modification d'un groupement chimique. Les zones insolées deviennent plus solubles dans le solvant de développement et sont ainsi éliminées. Ces 2 résines seront utilisées pour la fabrication des structures métamatériaux permettant de focaliser la lumière dans le domaine de l'infrarouge.

3.1.3. Généralités sur la photopolymérisation

La polymérisation est une réaction qui peut transformer, en un temps quasi instantané, une solution à son état liquide (plus ou moins visqueux) en un matériau solide, insoluble, appelé polymère. Le taux de réticulation de ce polymère dépend essentiellement des propriétés physiques et mécaniques du ou des monomères constituant le mélange. La polymérisation photoinduite ou la photopolymérisation repose sur le principe de production d'espèces "amorceurs" capables d'initier la polymérisation du monomère après exposition de ce dernier à un rayon de lumière incident. Les "amorceurs" ou espèces actives dépendent du type de monomère utilisé.

3.1.3.1. Avantages de la photopolymérisation

La photopolymérisation est une méthode élégante en chimie des polymères synthétiques. Comparé à la polymérisation thermique, la photopolymérisation présente plusieurs avantages supplémentaires dont certains seront mentionnés ci-après [114] :

- La polymérisation est quasi-instantanée, le passage de la phase liquide à la phase solide s'effectue en un dixième de seconde après une exposition à la lumière intense.
- La réticulation s'effectue précisément dans des zones spatiales bien définies, celles exposées au rayonnement lumineux, ce qui permet de réaliser des structures 3D de haute résolution.
- La réaction de photopolymérisation peut être déclenchée à un instant précis et arrêtée à tout moment, grâce à un contrôle temporel de l'irradiation.
- L'intensité de la source lumineuse est modulable dans une très large gamme, ce qui permet de contrôler la vitesse d'amorçage.
- En agissant sur la longueur d'onde du rayonnement lumineux et/ou sur la concentration en photoamorceur, on peut régler la profondeur de pénétration de la lumière et, donc, l'épaisseur de la couche polymère formée, qui peut varier de quelques nanomètres à plusieurs micromètres.
- La plupart des caractéristiques de polymères obtenus par photoinduction sont favorablement comparables aux caractéristiques obtenues par voie thermique (résistance à l'abrasion, surface homogène et lisse, inodore ...).

Il existe 2 principales voies de photopolymérisation de la résine négative: radicalaire et cationique.

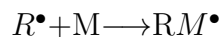
Seule la première voie qui correspond au type de résine utilisée dans ce travail, sera abordée ci-après.

Réaction de photopolymérisation par voie radicalaire : Généralement, la photopolymérisation se divise en quatre étapes :

- **La décomposition :** suite à l'irradiation, le photoamorceur (P_a) se décompose après son passage à l'état excité (P_a^\bullet), pour générer des radicaux libres :



- **L'amorçage :** Les radicaux créés lors de la décomposition jouent le rôle de centre actif. L'addition radicalaire de ceux-ci sur le monomère formera le premier maillon de la chaîne polymère et le démarrage de la polymérisation :



(avec M : monomère)

Plusieurs paramètres comme l'oxygène ou les produits additifs (inhibiteurs) interagissent dans la phase d'amorçage et de propagation, en empêchant la formation de radicaux amorceurs (désactivation de la phase d'amorçage), en réagissant avec ceux-ci ou avec les chaînes radicalaires en croissance. On s'intéresse en particulier à l'oxygène présent dans l'air, qui empêche la formation des radicaux libres en désactivant les états excités du photoamorceur et qui possède également des propriétés inhibitrices vis-à-vis des radicaux libres [115]. Ainsi, l'oxygène peut également réagir avec les radicaux R^\bullet ou RM^\bullet pour les transformer en radicaux peroxydes (RO_2^\bullet ou RMO_2^\bullet) incapables de participer à l'amorçage (Fig. 3.3).

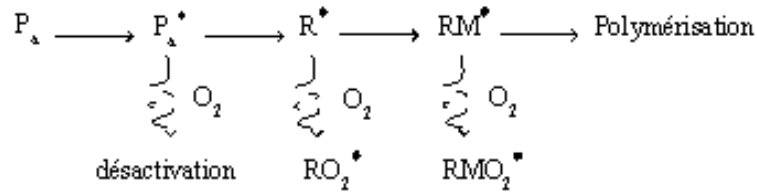
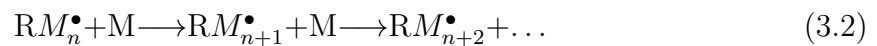


Figure 3.3. – Sch\u00e9ma illustrant l'effet de l'oxyg\u00e8ne lors d'une r\u00e9action de photopolym\u00e9risation radicalaire.

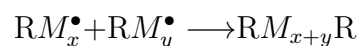
En g\u00e9n\u00e9ral, l'effet de d\u00e9sactivation des radicaux par l'oxyg\u00e8ne constitue l'un des majeurs inconv\u00e9nients de la r\u00e9action de photopolym\u00e9risation car il contribue \u00e0 une baisse de la vitesse d'amor\u00e7age et du taux de conversion. Cependant, le r\u00f4le de cette mol\u00e9cule peut \u00eatre aussi consid\u00e9r\u00e9 comme avantageux selon la nature de la r\u00e9action recherch\u00e9e, notamment si un contr\u00f4le spatiale de la r\u00e9action est exig\u00e9e.

- **La propagation** : C'est l'\u00e9tape principale de la polym\u00e9risation radicalaire, au cours de laquelle la cha\u00eene cro\u00eet par addition de monom\u00e8re :



- **La terminaison** : Correspond \u00e0 l'arr\u00eat de la croissance de la cha\u00eene. La terminaison par pi\u00e9geage peut \u00eatre \u00e9crite :

- la recombinaison : recombinaison de deux radicaux par formation d'une liaison covalente :



3.2. Partie Expérimentale

3.2.1. Description des résines utilisées

Dans le cadre de cette étude, deux résines ont été testées pour la fabrication de concentrateurs de lumière à base de métamatériaux. La première est négative qui fonctionne par photopolymérisation à deux photons alors que la deuxième est positive. Elles sont décrites ci-après :

La résine négative : Deux solutions photopolymérisables ont été formulées en interne. Elles sont nommées IPI10 et PPI et sont basées toutes les deux sur l'utilisation du Pentaérythritol triacrylate (PETA) et du Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphineoxyde (ou Irgacure 819). Le premier constitue la matrice polymérisable alors que le deuxième est le photoamorceur qui fonctionne par photodécomposition directe et génère des radicaux amorceurs. D'autres additifs ont été ajoutés afin de d'ajuster la viscosité et la résolution spatiale. La Tab. 3.1 récapitule les différents composés de la résine IPI10.

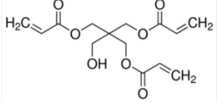
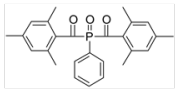
Résine IPI10	Nom chimique	Acronyme	Rôle	Structure chimique	% massique
	Pentaérythritol triacrylate	PETA	Monomère		87,6
	Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphineoxyde	Irgacure 819	Photoamorceur		2,4

Table 3.1. – La structure chimique, le rôle et la proposition massique de chaque constituant de la résine IPI10.

Concernant la résine PPI, il s'agit d'un mélange de PETA et d'Irgacure 819 qui a été dilué dans le Méthylisobutylcétone (MIBK) afin de pouvoir contrôler l'épaisseur lors du

spin-coating. Afin d'obtenir une épaisseur homogène sur l'ensemble de l'échantillon, le polyméthylméthacrylate (PMMA) a été ajouté à la solution. La Tab. 3.2 montre la structure chimique, le rôle et la proposition massique de chaque constituant de la résine PPI.


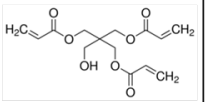
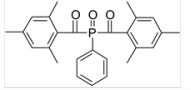
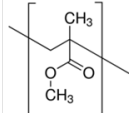
Résine PPI	Nom chimique	Acronyme	Rôle	Structure chimique	% massique
	Méthylisobutylcétone	MIBK	Solvant		46%
	Pentaérythritol triacrylate	PETA	Monomère		6%
	Bis(2,4,6-triméthylbenzoyl)-phénylphosphineoxyde	Irgacure 819	Photoamorceur		2%
	Polyméthylméthacrylate	PMMA	Agent dispersent		46%

Table 3.2. – La structure chimique, le rôle et la proposition massique de chaque constituant de la résine PPI.

La résine positive

La résine positive utilisée dans ce travail est l'AZ9260, une résine commerciale qui donne après spin-coating un film dont l'épaisseur peut aller jusqu'à 20 μm [113].

3.2.2. Procédure de microfabrication

— Nettoyage du substrat

Le nettoyage du substrat est une partie importante afin d'obtenir une surface sans poussière préservant ainsi la réponse de la résine. Différentes étapes doivent être achevées pour une bonne adhésion entre le substrat et la résine. Premièrement, le substrat est nettoyé dans de l'acétone, ensuite il est rincé avec de l'isopropanol. La désorption de l'isopropanol

est achevée par séchage suite à un flux de azote.

— Types de substrats utilisés

La fabrication de nos structures est réalisée sur différents types de substrats. Ces substrats sont choisis selon le type de caractérisation souhaitée de chaque structure. Les applications visées se situent dans la gamme de 4 à 12 μm , ce qui nécessite un choix de substrats transparents dans ces longueurs d'onde. Ainsi, les substrats utilisés sont : NaCl, Silicium, BaF₂, CaF₂.

Conservation des substrats : La plupart des substrats utilisés, sauf le silicium, sont sensibles à l'humidité. Ainsi ils sont stockés dans un dessiccateur afin d'éviter l'érosion de leur surface par l'humidité.

— Conditionnement des résines pour la microfabrication

En fonction de la résine utilisée et de l'épaisseur de la structure recherchée, différents conditionnements de résines ont été utilisés pour la microfabrication. Concernant la résine négative, deux conditionnements ont été testés. Le premier consiste à étaler la solution sous forme d'un film mince. Il s'agit de la résine PPI dont la viscosité et la composition ont été ajustées afin d'obtenir des épaisseurs variant de quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres et ceci de manière homogène. Les échantillons ainsi obtenus par spin-coating subissent un traitement thermique à 65 °C pendant 15 *minutes* avant l'écriture afin d'éliminer le solvant utilisé pour l'étalement de la résine. Cette résine est adaptée à l'écriture 2D. Pour la réalisation de structures 3D, une goutte de la résine visqueuse (IPI10) est déposée à la surface du substrat, sans aucune étape de traitement thermique avant et après irradiation.

La résine positive est déposée par spin-coating. L'épaisseur est ajustée en fonction de la vitesse du spin-coating. Après étalement, la résine subit un traitement thermique à 110 °C pendant 3 *minutes* avant l'étape de photolithographie.

— Les techniques utilisées pour la structuration à un et à deux photons

- **Lithographie interférentielle**

La technique d'interférence lithographique est une technique utilisée pour structurer des motifs à traits fins, sans avoir recours à des systèmes optiques complexes. Ces motifs sont obtenus par la superposition d'ondes planes cohérentes issues de la même source de lumière. La résolution est dépendante de la longueur d'onde " λ ", de l'angle d'incidence " θ " et de l'indice de réfraction " n " du matériau utilisé. Ainsi la période entre 2 motifs consécutifs est donnée par :

$$P = \frac{\lambda}{2n\sin\theta} \quad (3.3)$$

La période minimale entre les motifs sera égale alors à $\lambda/2$. L'avantage de cette technique est de pouvoir structurer des motifs sur une large surface.

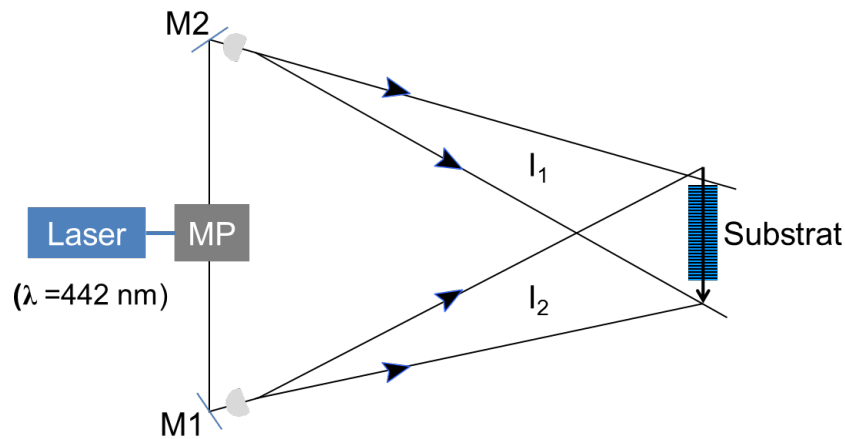


Figure 3.4. – Montage de lithographie interférentielle utilisé pour la structuration à un photon.

Dans ce montage, la source utilisée est une diode émettant à 442 nm . Le faisceau est

divisé en 2 grâce à un masque de phase. Ces deux faisceaux sont renvoyés vers le substrat à l'aide de deux miroirs M1 et M2. (voir Fig. 3.4). En raison des impuretés dans le trajet optique, comme la poussière sur les miroirs et sur la face de sortie du laser, le front d'onde des faisceaux est corrigé à l'aide d'un filtre optique constitué d'un pinhole et d'une lentille. L'intensité (I_1 , I_2) et le profil des deux faisceaux sont égaux. Ces derniers se superposent au niveau de la surface de la résine photosensible.

- **Lithographie à deux photons “Nanoscribe”**

Le système de lithographie 3D de chez Nanoscribe fonctionne par écriture laser directe. Il permet la fabrication de structures polymères bi et tridimensionnelles complexes. Le système est équipé d'une source laser qui émet des impulsions laser ultra-courtes ($<120\text{ fs}$) à une fréquence de 100 MHz et à une longueur d'onde de 780 nm . A cette longueur d'onde, le matériau exposé est complètement transparent. Cependant, lorsque l'intensité du laser dépasse un certain seuil, un processus d'absorption à deux photons prend place. En fonction de la résine utilisée, ce phénomène déclenche une réaction de photopolymérisation ou de photodissociation, uniquement dans le volume focal du faisceau dont les dimensions sont inférieures à la longueur d'onde d'écriture : c'est le voxel (Fig. 3.5). Le système est entièrement contrôlé par ordinateur. L'inscription directe d'un dessin 3D se fait via un logiciel d'écriture qui synchronise le mouvement de l'échantillon avec l'intensité du laser. Le déplacement de l'échantillon par rapport au faisceau d'écriture (qui lui est fixe) se fait en associant une étape de balayage piézoélectrique (zone de débattement : $300\times 300\times 300\ \mu\text{m}^3$) avec une platine motorisée (zone de débattement de $130\times 100\text{ mm}^2$).

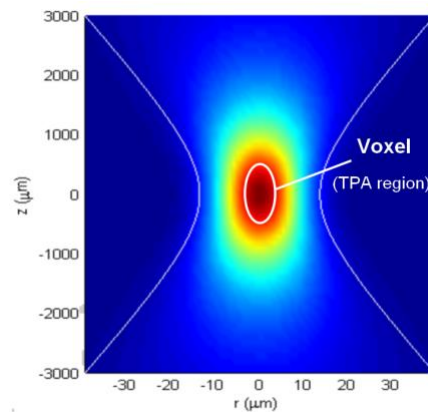


Figure 3.5. – Profil du faisceau longitudinal du laser, et le volume photopolymérisé (le voxel).

Après avoir traversé un filtre spatial et un système optique de collimation, le faisceau laser étendu et parallèle est couplé à un objectif de microscope à immersion d’huile d’indice 1.518 (grossissement $\times 100$ et ON : 1.4) qui permet sa focalisation à l’interface haute du substrat se trouvant en contact avec la résine. Le système Nanoscribe offre la possibilité de positionner automatiquement le point focal du laser à l’interface substrat-photopolymère. Une fois l’interface identifiée, il est possible de commencer l’écriture à une certaine position. L’identification de cette interface est essentielle pour s’assurer que la polymérisation a lieu au contact du substrat. Si ce contact n’est pas établi, les structures seront éliminées avec le reste de la résine au cours du développement. La précision du système de positionnement autofocus en z est de $\pm 10 \mu\text{m}$. Ce positionnement se fait selon un déplacement en z de l’objectif de focalisation. Le contrôle de la puissance du laser peut se faire directement via l’ordinateur avec possibilité de la moduler au moment de l’exposition de la résine. Le système permet également de visualiser en direct la polymérisation via une caméra, éclairée par une LED rouge (longueurs d’onde auxquelles les résines sont transparentes), située au-dessus du porte échantillon. En effet, la réticulation du polymère entraîne un changement de son indice de réfraction permettant ainsi de visualiser la structure

polymérisée par contraste avec la résine liquide.

Mise en oeuvre du système :

La première étape de réalisation d'une exposition sur le système à 2 photons consiste à réaliser le design de la structure souhaitée. Ce design peut être réalisé de 2 façons :

- Pour les structures simples ou périodiques, les paramètres x, y et z du design sont directement codés à l'aide d'un tableur Excel.
- Pour les structures 3D complexes, on peut avoir recours à des logiciels de dessins informatiques (Matlab ou Blender).

Les coordonnées spatiales obtenues sont ensuite copiées dans des fichiers appelés “*scripts*” via le logiciel Describe du système. C'est dans ces scripts que sont codées (en μm) les coordonnées x, y et z de chaque point de la trajectoire que devra suivre le moteur piézoélectrique pour créer les structures 3D.

Pour les designs obtenus à l'aide d'un logiciel de dessin, les coordonnées sont obtenues à partir d'un logiciel de conversion appelé “*Nanoslicer*”. Le script du design est ensuite inclus dans un autre fichier. C'est dans ce fichier dit “*Job*”, que sont fixés les paramètres de vitesse de balayage du piézoélectrique (*pointdistance* et *updaterate*), de puissance initiale du laser (*laserpower*), le ou les script(s) à réaliser ainsi que le nombre de répétition à réaliser pour chaque script. La puissance du laser est indiquée en pourcentage de la puissance maximale pouvant être fournie (20 *mW*). Le déplacement du piézoélectrique n'est pas continu mais interpolé. Le “*pointdistance*” permet de fixer la distance (en *nm*) qui sépare chaque point d'interpolation.

La commande “*updaterate*” fixe la fréquence (en *Hz*) à laquelle les points d'interpolation sont adressés par le piézoélectrique. Le produit *pointdistance* \times *updaterate* permet d'obtenir

la vitesse de scan (nm/s) de la platine au cours de l'exposition.

Les différentes configurations d'écriture utilisées en TPL : Le Nanoscribe est basé sur un microscope inversé. Le faisceau d'écriture doit ainsi être focalisé à travers le substrat de verre au niveau de l'interface de ce dernier avec la résine. Ceci implique l'utilisation d'un substrat transparent à 780 nm et dont l'épaisseur ne dépasse pas le $170\text{ }\mu m$. La Fig. 3.6-a montre la configuration standard d'écriture. Cependant, les structures réalisées visées ici sont destinées à être utilisées dans l'IR et plus précisément dans la gamme de 5 à $10,5\text{ }\mu m$. Par conséquent, le substrat doit être transparent dans cette gamme de longueur d'onde mais également à la longueur d'onde d'écriture (780 nm). En effet, les substrats qui sont transparents dans l'IR tels que le BaF_2 , CaF_2 , et $NaCl$ sont souvent trop épais ($0,5 - 1\text{ mm}$) pour être utilisés en transmission (configuration standard). Le silicium est partiellement transparent dans la gamme de $0,5$ à $10\text{ }\mu m$ et est disponible commercialement sous forme de substrat fin (jusqu'au $50\text{ }\mu m$). Cependant, ce matériau n'est pas transparent à la longueur d'onde d'écriture (780 nm). Pour cela, il a été décidé de réaliser les structures fonctionnelles sur les substrats mentionnés ci-avant mais dans une configuration dite « sandwich » (Fig. 3.6-b). La résine est ainsi déposée entre les deux substrats et son épaisseur est contrôlée à l'aide d'un fil de tungstène ($17\text{ }\mu m$) afin de maintenir la stabilité de l'échantillon durant la structuration qui peut durer plusieurs heures. Le faisceau devra donc être focalisé au niveau de la deuxième interface (résine/substrat épais). L'écriture se fera ainsi comme pour la configuration standard car le mouvement verticale de la platine sera entièrement inversé grâce à la commande "*invert z axis*". Cette configuration présente des contraintes supplémentaires qui limitent le choix du substrat et impose un certain conditionnement de la résine afin de limiter l'instabilité de l'échantillon et la perte de l'interface. En effet, la configuration sandwich implique l'apparition de

deux interfaces (verre fin/résine et résine/substrat épais) qui sont très difficile à séparer surtout lorsqu'elles sont très proche en distance et en contraste d'indice de réfraction. En effet, la caméra d'autofocus qui permet de positionner le faisceau automatiquement à l'interface substrat/résine se base sur la différence d'indice entre les deux milieux. Plus cette différence est importante plus la détection de l'interface sera simple. Ceci impose donc l'utilisation d'un substrat dont l'indice est nettement supérieur à celui de la résine. De plus, lorsque la distance entre les deux interfaces est du même ordre de grandeur que la résolution axiale de la caméra d'autofocus ($\sim 10 \mu m$), il devient très difficile de les distinguer. Pour cela, l'utilisation d'un espaceur devient nécessaire. Ceci permet également de stabiliser l'épaisseur de la résine liquide et d'éviter ainsi la modification de la position de l'interface par rapport au point focal du laser lors de l'écriture.

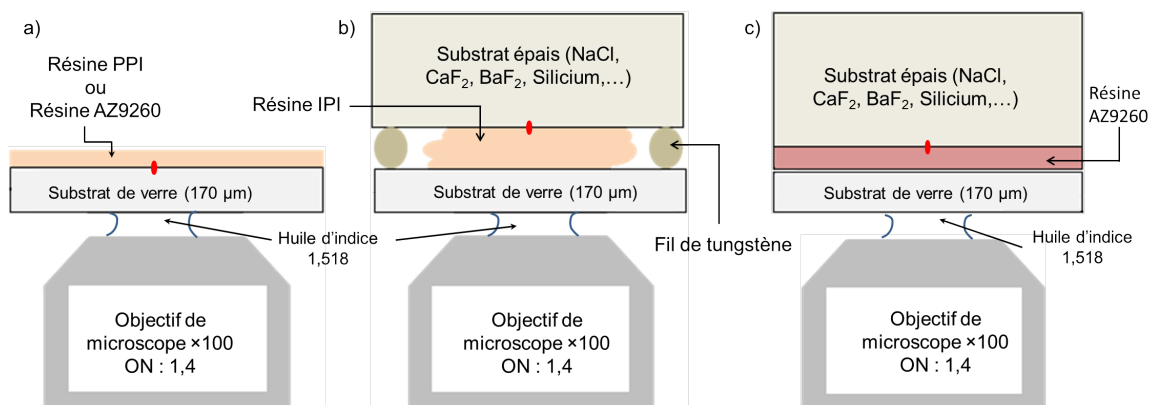


Figure 3.6. – Les configurations d'écriture utilisées dans cette thèse en fonction de la nature du substrat et de celle de la résine. a) écriture par transmission dans un film de phopolymère (PPI) déposé sur un substrat de verre fin de $170 \mu m$; (b) et (c) la configuration dite « sandwich » qui permet l'écriture sur un substrat épais dans une résine liquide (b) placée entre ce dernier et un substrat de verre fin de $170 \mu m$ ou dans une résine solide (c) déposée à la surface du substrat épais.

— Développement

Après structuration, le développement appliqué est choisi selon le type de la résine pho-

tosensible utilisée. Comme nous avons déjà mentionné, nous avons utilisé deux types de résines : positive et négative. Pour cette dernière, les zones non-irradiées sont éliminées par rinçage à l'acétone pendant 10 *minutes* puis à l'isopropanol pendant 5 *minutes*. Le même traitement est applicable quel que soit le type de résine (IPI10 et PPI). Dans le cas de la résine positive (AZ 9260), ces sont les zones irradiées qui sont éliminées lors du développement. Le substrat lithographié est trempé dans le développeur commercial de la résine AZ® 9260 (AZ ®726 MIF) pendant 1 *minute* puis dans l'eau pendant 30 *sec* pour nettoyer la résine des molécules du développeur et arrêter le processus.

3.2.3. Caractérisations structurales des échantillons :

3.2.3.1. Microscope optique :

Les images en champs sombre et champs clair sont obtenues à l'aide d'un microscope optique « Nikon Eclipse LV100 », équipé par 5 objectives « ZEISS » : 5x (ouverture numérique (ON) : 0,15); 10x (ON : 0,25); 20x (ON : 0,45); 50x (ON : 0,8); et 100x (ON : 0,9).

Les images MEB et FEG sont prises à l'aide d'un microscope Hitachi S3500N et d'un microscope Hitachi S18, avec un voltage d'accélération de 10 KV. La microscopie électronique à balayage est une technique qui utilise un faisceau d'électrons pour illuminer un échantillon et en donner une image très agrandie. La microscopie électronique possède un grand pouvoir de résolution que les microscopes optiques qui utilisent des rayonnements électromagnétiques. Le grossissement est beaucoup plus élevé, il peut atteindre 2500 fois de plus que les microscopies optiques.

3.2.3.2. Microscope Electronique à Balayage (MEB) et microscope à force atomique (AFM) :

Les images MEB sont prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage à effet de champ (MEB-FEG) de marque Hitachi S3500N, afin de déterminer les dimensions latérales ainsi que l'épaisseur (uniquement sur Silicium après clivage du substrat) des structures polymères. Les échantillons sont métallisés avec une couche de 5 nm d'or/palladium. Cette couche est déposée avec la machine « SC7640 SPUTTER Coater » en appliquant un voltage de 1,75 KV et une durée de métallisation de 80 secondes. Le but du dépôt d'une telle couche est d'apporter à l'échantillon une haute conductivité lors de l'observation.

Sur les substrats de verre, les mesures d'épaisseur sont obtenues à l'aide d'un AFM.

3.2.3.3. RIE :

Pour certains échantillons, la gravure ionique réactive (RIE) a été utilisée pour transférer le motif obtenu dans la résine négative polymérisée vers le silicium par système PLASMATECH standard. Pour ceci, les paramètres suivants sont utilisés :

- Puissance RIE: 90 *W*
- Puissance ICP : 0 *W*
- Pression : 4 *mTorr*
- Température de gravure : 5 °C
- Gaz : O₂ / SF₆
- Durée d'exposition : 10 *s*
- Pause entre deux expositions : 15 *s*

3.3. Résultats et discussions

Les photopolymères sont très prometteurs dans des applications comme la micro-électronique, les cristaux photoniques, les métamatériaux 2D et 3D et plus généralement dans la nano-optique. Ces applications nécessitent des polymères photosensibles de haute résolution spatiale avec une bonne sensibilité, une faible rugosité de surface, une épaisseur de film homogène et ajustable (quelques nm à quelques dizaines de μm), une bonne adhérence sur le substrat et une bonne transparence dans le visible. Plus particulièrement, la réalisation de métamatériaux nécessite la structuration du matériau à des échelles 10 à 100 fois inférieures que la longueur d'onde. C'est dans ce contexte que les résines PPI et IPI10 (cf. Tab. 3.1 et Tab. 3.2) sont formulées et étudiées ici. En effet, ces deux résines sont photopolymérisables à un et à deux photons et sont donc adaptées à l'écriture de structures 2D et 3D complexes. Avant d'aborder la question de la fabrication du concentrateur de lumière, nous proposons d'étudier la réponse photochimique de ces résines et d'évaluer leurs caractéristiques. Ceci sera fait grâce à deux techniques de photolithographie (la lithographie interférentielle à un photon et l'écriture laser directe à deux photons).

3.3.1. Etude de la résine PPI

Il s'agit d'un matériau photopolymérisable par voie radicalaire qui a été formulé en interne en associant le couple (PETA/Irgacure 819) avec le couple (PMMA/MIBK) (cf. Tab. 3.2 pour la description complète). Ce dernier permet une bonne dispersion et mouillabilité de la matrice sur le substrat (verre ou silicium) alors que le premier apporte la réactivité et la réticulation sous l'action de la lumière. Ainsi, il est possible d'ajuster la composition de la solution pour contrôler l'épaisseur tout en gardant à la fois une bonne homogénéité et une réactivité suffisante pour la photopolymérisation.

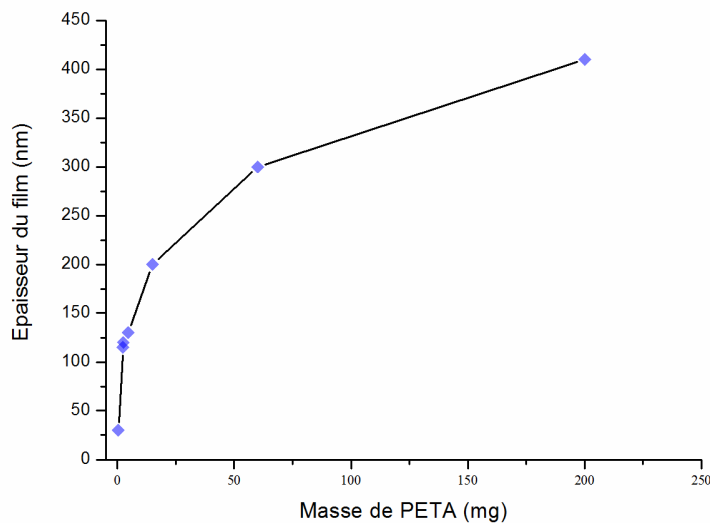


Figure 3.7. – Formulations testées pour différentes concentrations de PETA.

La courbe dans la Fig. 3.7 montre l'épaisseur du film de PPI déposé par spin-coating (vitesse de 7000 *rpm*, accélération 3000 *rpm/s* pendant 30 *secondes*) en fonction de la quantité de PETA. En effet, l'épaisseur augmente avec la quantité de PETA présent dans la solution. Elle varie de 30 à 400 *nm*. Des films plus épais peuvent être obtenus en augmentant la quantité de PETA. Cependant, ceci devrait être accompagné par un ajustement de la quantité de photoamorceur et de celle de PMMA afin de maintenir les ratios PETA/Irg. 819 et PETA/PMMA constants et par conséquent, conserver la réactivité du mélange et l'homogénéité de dépôt.

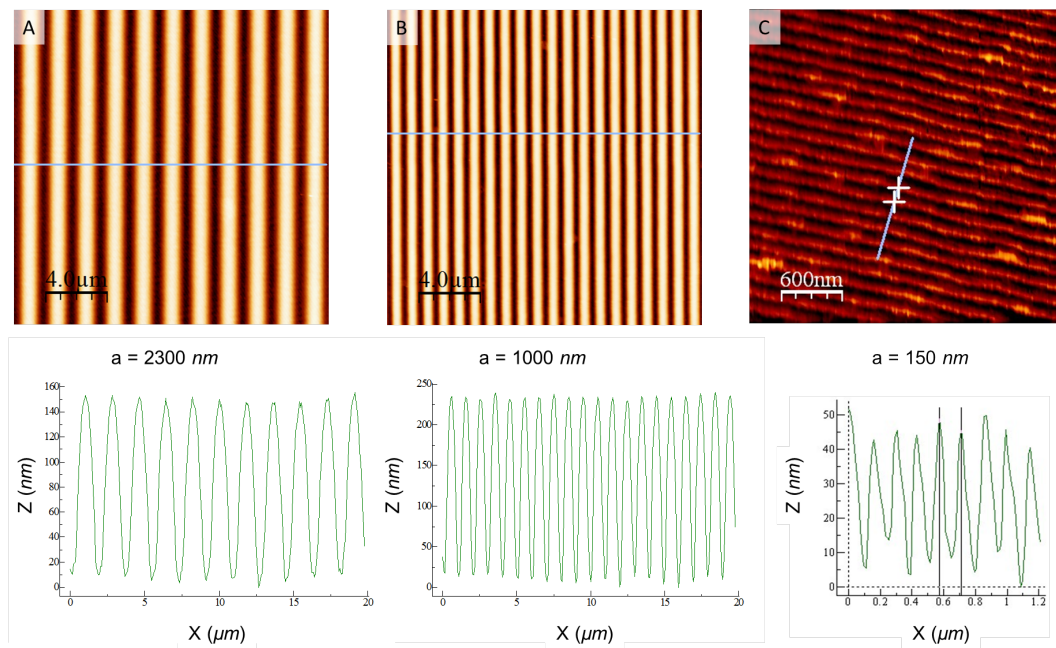


Figure 3.8. – Images AFM de réseaux de lignes et les profils correspondants. Les réseaux sont fabriqués par la technique lithographie interférentielle à 442 nm (intensité et temps d'exposition). L'épaisseur du film avant exposition est de 400 nm . La distance centre à centre entre les lignes (a) varie de 2300 nm (A) à 150 nm (C).

Structuration à un photon : La Fig. 3.8 représente les différentes structures obtenues par la technique d'interférométrie, après développement. Dans les trois images, les zones brillantes représentent les lignes polymères provenant de la résine irradiée. Les réseaux de lignes obtenus dans A et B sont parfaitement homogènes. La meilleure résolution obtenue avec cette résine correspond à des motifs dont la largeur à mi-hauteur est de 70 nm pour une période (distance centre à centre) de 150 nm (Fig. 3.8-C). Ceci n'est pas une limite intrinsèque de la résine mais correspond à la petite période possible avec le montage de lithographie interférentielle utilisant un laser de 442 nm .

Structuration à deux photons : La question de la résolution des résines utilisées pour la lithographie à deux photons a été soulevée par plusieurs groupes [116, 117]. Parmi

les travaux les plus marquants, ceux qui utilisent la lithographie à deux photons par écriture laser directe (DLW) couplée à une technique connue par la STED (pour l'anglais *Stimulated Emission Depletion*) [117]. Il s'agit d'une technique inspirée des avancées récentes en microscope de fluorescence et qui a permis de dépasser la limite de résolution imposée par la diffraction. La STED permet en désexcitant sélectivement les fluorophores à la périphérie du point focal, de réduire considérablement la zone émettant de la fluorescence, et ainsi de bénéficier d'une résolution d'une dizaine de nanomètres [118, 119]. Ce même principe a été appliqué à la photopolymérisation à deux photons en utilisant un photoamorceur fluorescent. En effet, contrairement à l'écriture classique par DLW, la technique de STED-DLW utilise deux lasers. Le premier est le laser de photopolymérisation alors que le deuxième sert à la déplétion par désexcitation du photoamorceur par émission stimulée. Pour cela, l'impulsion de déplétion doit s'établir après la relaxation vibrationnelle mais avant la fluorescence. Ainsi, le photoamorceur n'aura pas le temps de passer à l'état triplet et de produire des radicaux, nécessaires à la polymérisation. Le profil lumineux du laser de déplétion qui est sous forme d'un anneau obtenu grâce à un masque de phase, se superpose avec le faisceau gaussien du laser de polymérisation. Au centre du faisceau, là où l'intensité de ce dernier est maximale, l'intensité du faisceau de déplétion est minimale et n'y influence pas le photoamorceur. Ce dernier peut ainsi générer des radicaux et amorcer la polymérisation. Par contre, à la périphérie du point focal, l'intensité du laser de déplétion est maximale ce qui permet de désactiver le photoamorceur et de stopper la polymérisation. Ainsi, la polymérisation peut-être confinée dans un volume beaucoup plus petit que celui du faisceau gaussien.

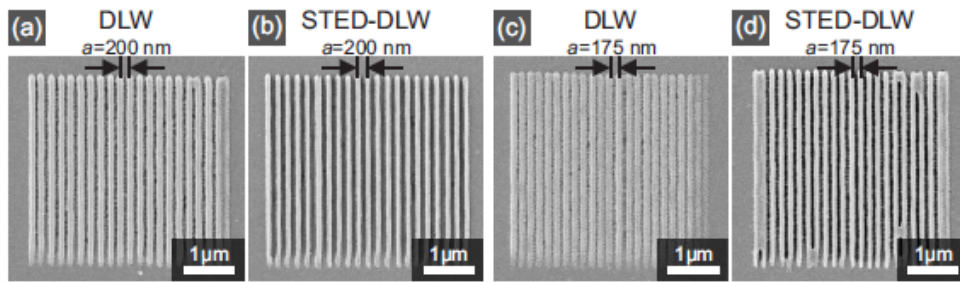


Figure 3.9. – Images MEB de réseaux de lignes polymères fabriqués avec la technique de lithographie à deux photons par écriture laser directe (DLW) (a) et (c); et avec la technique de DLW couplée à la STED (b) et (d). *Adaptée de [120].*

L'avantage de la technique de STED-DLW est qu'elle peut diminuer optiquement le volume réactionnel, en limitant la production des radicaux à un volume nettement plus petit que celui du faisceau. Le confinement du milieu réactionnel permet de réduire la taille des motifs ainsi que l'effet mémoire de la résine. Ce dernier effet permet d'améliorer la résolution (la plus petite distance centre à centre entre deux lignes voisines séparées). En effet, les résultats de la littérature montrent qu'avec la technique de STED-DLW, les lignes sont nettement plus fines et la résolution est nettement meilleure par rapport à la technique de DLW classique (cf. Fig. 3.9 [120]). En particulier, la distance centre à centre entre les lignes obtenues par la STED-DLW peut atteindre le 175 nm , cassant par cela le critère d'Abbe qui implique une résolution latérale ($d_{\text{latéral}}$) égale à $\lambda/(2NA \cdot \sqrt{2})$ soit 205 nm avec ($ON=1,4$ ouverture numérique).

Afin de situer notre résine PPI par rapport à ces travaux, nous avons étudié son comportement par lithographie à deux photons en utilisant le Nanoscribe, le même système ayant été utilisé dans la référence citée ci-avant [120]. Pour cela, nous avons exposé un film de 400 nm de cette résine à différentes puissances de laser ($20 \leq PL < 0\text{ mW}$) et en utilisant différentes vitesses de balayage (VB) variant de 10 à $400\ \mu\text{m/s}$. Le motif obtenu à chaque fois est un réseau de lignes polymères. Chaque réseau est formé de 7

lignes avec une distance centre à centre (a) égale à $2 \mu m$. Le système réalise ainsi automatiquement une matrice de 20 réseaux en (X) et 13 réseaux en (Y). Les réseaux sont espacés de $20 \mu m$ en X et de $100 \mu m$ en Y. L'obtention d'une telle matrice sur une grande zone et en un seul clic est rendue possible grâce à la possibilité de repérer automatiquement l'interface avant l'écriture de chaque réseau. Un troisième paramètre intéressant ici est la position du faisceau d'écriture par rapport à la surface de la résine. En effet, le film de PPI utilisé ici est caractérisé par deux interfaces : verre/résine et résine/air. Le faisceau laser se focalise automatiquement au niveau de l'interface le plus contrasté en indice de réfraction, en l'occurrence sur la surface de la résine. Pour retrouver l'interface verre/résine, il suffit donc d'introduire une commande permettant de décaler verticalement le point de focalisation d'une distance qui correspond à l'épaisseur de la résine (ici $400 nm$). Ainsi, en fonction de la commande introduite lors de l'écriture, le point focal reste au niveau de la deuxième interface ("*findinterfaceat 0*") ou au niveau de la première ("*findinterfaceat 0.4*"). Cet ajustement du point focal permettrait de modifier le volume réactionnel ainsi que l'intensité locale de façon à améliorer la réponse spatiale de la résine. Ainsi, en plus des paramètres d'irradiation (PL et VB), nous avons étudié l'influence de ce paramètre de façon à favoriser une réponse photochimique non-linéaire et permettre ainsi un volume réactionnel extrêmement faible. Les résultats de cette étude sont montrés dans les figures ci-après. La première Fig. 3.10 montre deux images de microscopie optique en champ sombre, regroupant l'ensemble des réseaux obtenus suivant les 3 paramètres cités ci-avant (PL, VB et Z-focus).

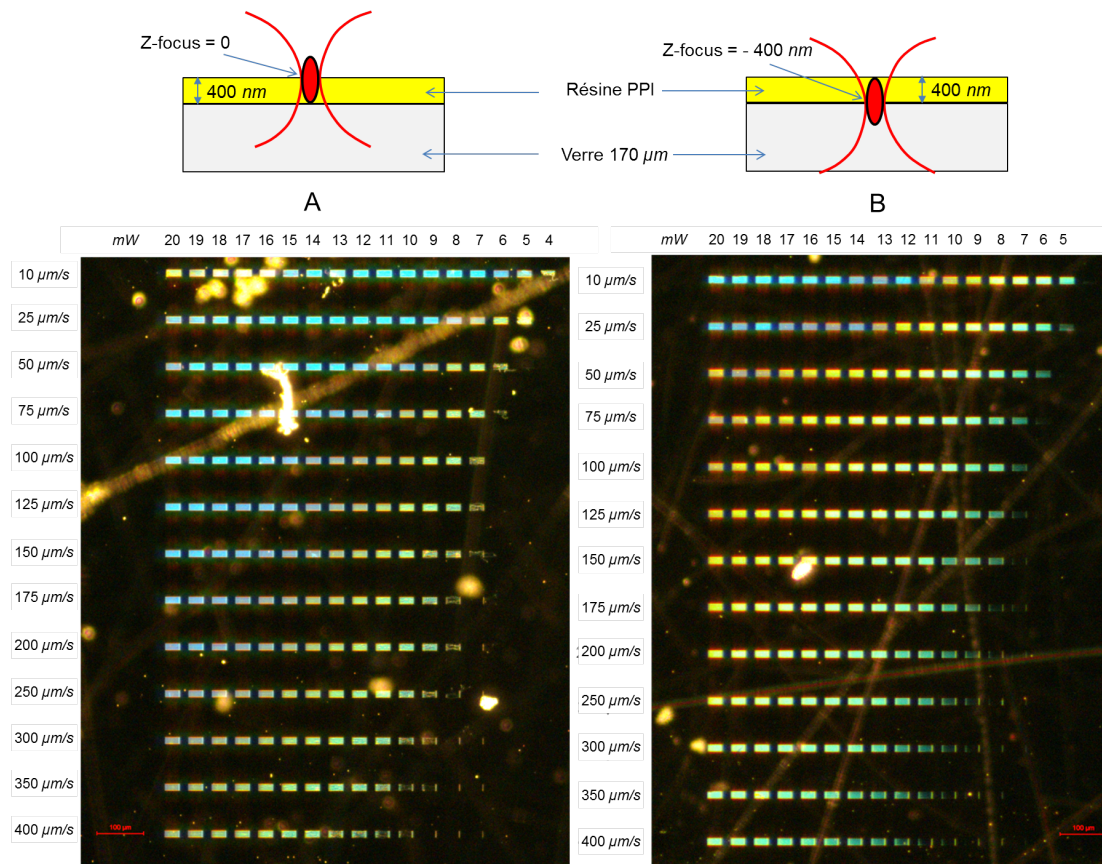
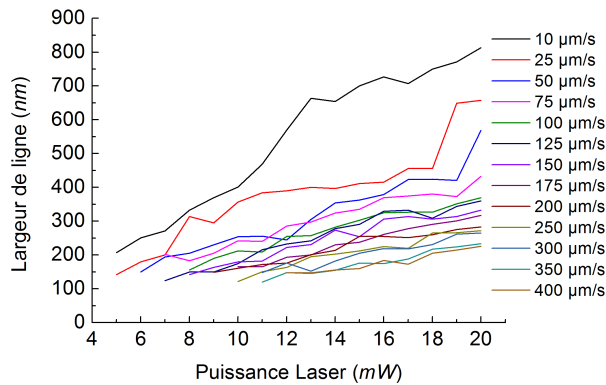


Figure 3.10. – Images obtenues par microscope optique en champ sombre montrant une matrice de réseaux polymères obtenus par photopolymérisation à deux photons dans la résine PPI (400 nm), suivants différents paramètres d’irradiation tels que la puissance du Laser (LP), la vitesse de Balayage du faisceau (VB) et le point de focalisation de ce dernier (Z-focus). (A) : Z-focus = 0 nm et (B) : Z-focus = - 400 nm. Dans chaque matrice, PL diminue de gauche à droite de 20 à 1 mW avec un pas de 1 et VB augmente de haut en bas de 10 à 400 $\mu\text{m}/\text{s}$.

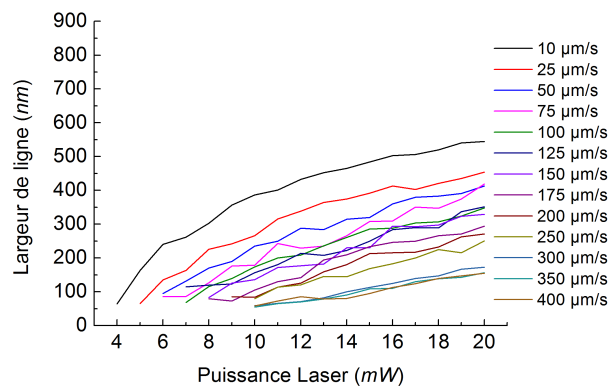
Bien que les images ne permettent de quantifier ni la taille du plus petit motif, ni la résolution, il est possible de discuter qualitativement l’effet des paramètres étudiés. A titre d’exemple, on peut noter qu’à PL constante, le nombre de réseaux diminue avec la VB. On peut également observer la couleur des réseaux qui correspond à la diffusion de lumière en champ sombre. La couleur observée dépend de la taille des motifs. Ainsi, le changement de couleur de gauche à droite (PL diminue) et de haut en bas (VB augmente)

s'explique par la diminution du volume polymérisé (largeur et épaisseur du motif).

Afin de quantifier l'influence des paramètres étudiés, la largeur des motifs a été déterminée par MEB-FEG et dessinée en fonction de PL et ceci à différentes VB et pour deux Z-focus différents. Les résultats sont montrés dans la Fig. 3.11 ci-dessous.



(a)



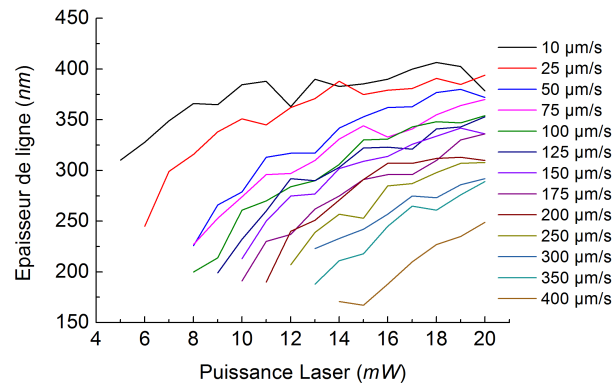
(b)

Figure 3.11. – Courbes représentant la variation de la largeur des lignes en fonction de la puissance du laser, pour différentes vitesses de balayage de la résine PPI (épaisseur avant irradiation = 400 nm); pour Z-focus = 0 nm (a) et pour Z-focus = -400 nm (b).

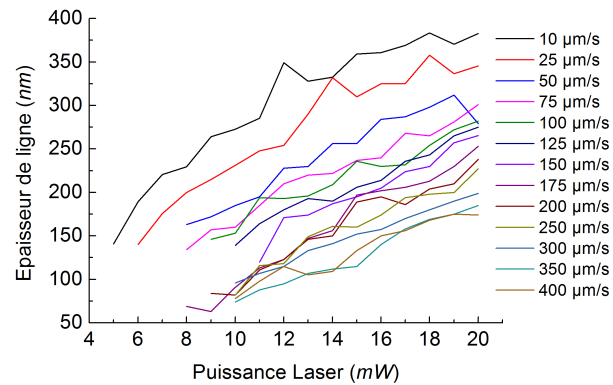
Les courbes de la Fig. 3.11 mettent en évidence l'influence de PL et de VB sur la taille du motif polymère obtenu par photopolymérisation à deux photons. En effet, les lignes

polymères sont d'autant plus fines que la puissance est faible et le balayage du laser est rapide. Ce comportement est attendu car la propagation de la photopolymérisation dépend de la quantité des radicaux qui sont obtenus après excitation du photoamorceur. Or, la quantité des radicaux est liée à l'intensité de lumière absorbée et donc à l'énergie incidente (LP et VB).

La comparaison entre les deux courbes montre que la taille des motifs est nettement plus petite lorsque le centre du faisceau se trouve à l'interface verre/résine. En effet pour $Z\text{-focus} = -400\text{ nm}$, la largeur de ligne peut atteindre le 50 nm à 10 mW et à $400\text{ }\mu\text{m/s}$. Les mêmes PL et VB donne lieu à des motifs deux fois plus larges pour $Z\text{-focus} = 0$ (le faisceau est focalisé à l'interface résine/air).



(a)



(b)

Figure 3.12. – Courbes représentant la variation de l'épaisseur des lignes en fonction de la puissance du laser et pour différentes vitesses de balayage de la résine PPI (400 nm). Z-focus = 0 nm (a) et Z-focus = -400 nm (b).

Le même comportement a été observé pour l'épaisseur des lignes en fonction des paramètres précédemment cités (PL, VB et Z-focus) (Fig. 3.12). En effet, on peut remarquer que, quel que soit PL et BV, l'épaisseur des lignes polymérisées est nettement inférieure lorsque le centre du point focal se trouve à l'interface verre/résine. La différence entre les deux courbes s'explique compte tenu de la géométrie du faisceau et de l'effet inhibiteur de l'oxygène qui rentre en compétition de manière continue avec la photopolymérisation.

En effet, l'oxygène qui diffuse à travers un tel film nanométrique de résine empêche les radicaux formés de réagir avec le monomère et contribue ainsi significativement à la réduction du volume réactionnel. Cette compétition entre les radicaux et l'oxygène semble être emportée par ce dernier à l'endroit où l'intensité de lumière est minimale. Ceci est typiquement le cas lorsque le faisceau se trouve en position $Z\text{-focus} = -400 \text{ nm}$ expliquant ainsi la réduction drastique du volume réactionnel. C'est ainsi que la largeur et l'épaisseur du motif polymérisé peuvent atteindre le 55 nm et 74 nm respectivement. La largeur du plus petit motif correspond à $\lambda/14$ et à une réduction d'un facteur 5 par rapport au diamètre du faisceau (265 nm).

Afin de tester la limite de résolution de la résine, nous avons réalisé plusieurs écritures en faisant varier les paramètres étudiés précédemment ainsi que la période du réseau. Ainsi grâce à une approche itérative, nous avons pu converger vers les conditions photoniques les plus favorables à la réduction du volume réactionnel. Deux exemples de tests effectués est donné en Fig. 3.13. Nous obtenons pour le premier test représenté dans les Fig. 3.13-a et b une largeur de ligne de 114 nm et une limite de résolution à 265 nm , pour une puissance de 11 mW et une vitesse de $250 \mu\text{m/s}$. Les lignes de ce test sont parfaitement séparées avec un très bon contraste. Une augmentation de la vitesse de balayage et une diminution de la puissance du laser ($VB = 350 \mu\text{m/s}$ et $PL = 10 \text{ mW}$) conduisent à une largeur de 55 nm pour une période de 150 nm . Ces dimensions obtenues par lithographie à deux photons (780 nm), représente un record car la résolution dépasse le critère d'Abbe (adapté pour la TPP [120]) égale à $d_{latérale} = \lambda / (2NA \times \sqrt{2}) = 780 / (2 \times 1,4 \times \sqrt{2}) = 197 \text{ nm}$.

Ce résultat illustre le potentiel de la résine pour la lithographie à deux photons mais également à un photon. En particulier, il en ressort que l'inhibition par l'oxygène couplé à d'autres paramètres photoniques permet de réduire de manière drastique le volume

réactionnel et d'obtenir ainsi des motifs dont le diamètre est 5 fois plus petit que celui du faisceau d'écriture. Cette approche d'inhibition sera donc exploitée ici dans le cadre de la lithographie 3D pour la réalisation du concentrateur de lumière fonctionnel dans l'IR.

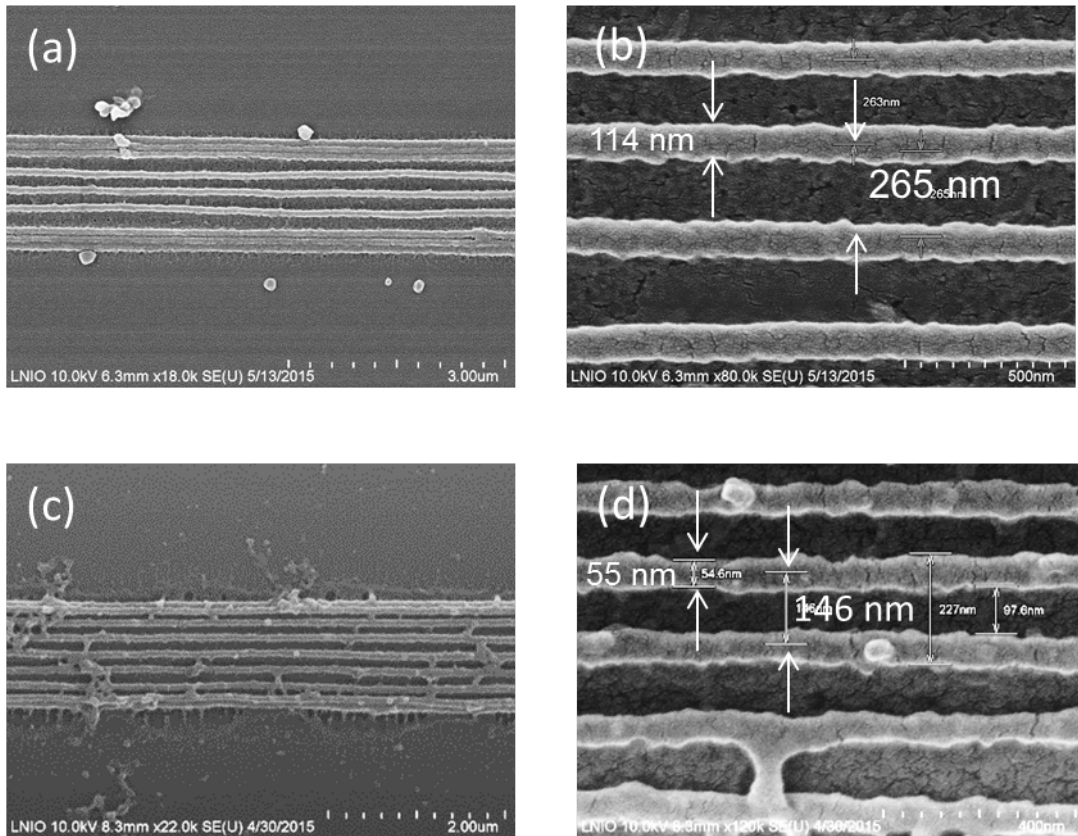


Figure 3.13. – Images MEB de réseaux de polymères obtenus par photopolymérisation à deux photons d'un film de résine PPI montrant une limite de résolution de 146 nm . (a) et (b) Motifs de 114 nm obtenus à une puissance de 11 mW et une vitesse de $250 \mu\text{m/s}$; (c) et (d) Motifs de 55 nm de largeur avec une résolution de 146 nm obtenus à une puissance de 10 mW et une vitesse de balayage de $350 \mu\text{m/s}$. Dans les deux tests, le faisceau a été focalisé à l'interface verre/résine ($Z\text{-focus} = -400 \text{ nm}$).

Un autre exemple de microstructures 2D obtenues avec la résine PPI est montré en Fig. 3.14. Il s'agit de microlentilles de Fresnel sous forme d'anneaux concentriques [121] dont le diamètre varie de 42 à $270 \mu\text{m}$. L'image MEB de la Fig. 3.14 montre l'homogénéité

de la structuration et illustre son potentiel pour l'écriture sur une grande surface. Une autre microstructure 2D sous forme de grille de $50 \times 50 \mu m^2$ est montrée en Fig. 3.15.

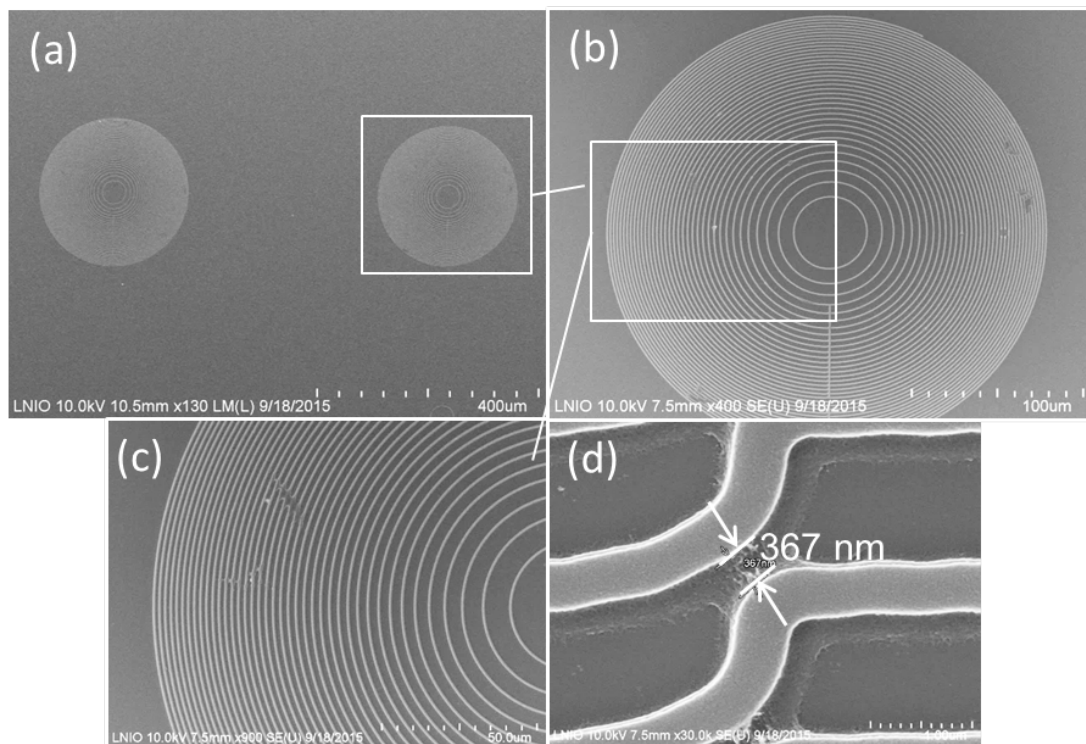


Figure 3.14. – Images MEB montrant des lentilles de Fresnel structurées sur une surface de $270 \times 270 \mu m^2$, réalisées par DLW dans la résine PPI; (c) Zoom sur (b) montrant le gradient d'indice au sein de la structure, créé par la variation de la distance entre les anneaux. (d) Zoom sur (c).

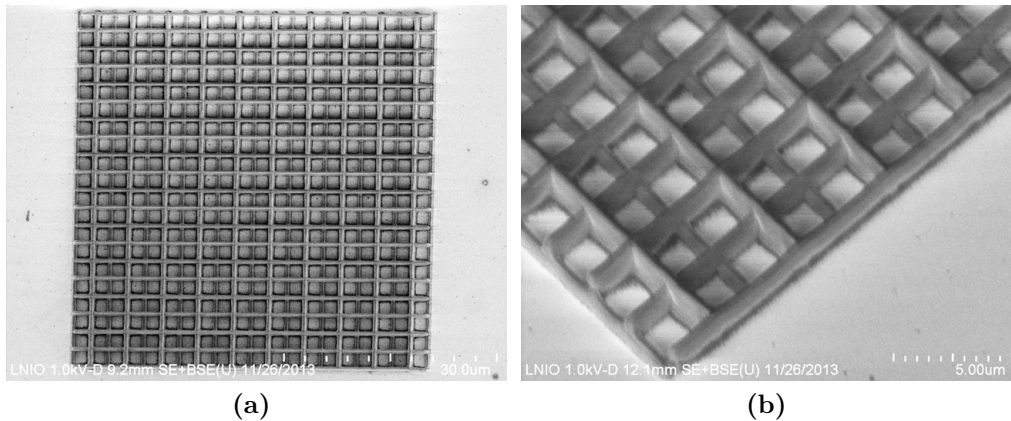


Figure 3.15. – Image MEB d’une grille de polymère de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ réalisée par DLW dans la résine PPI.

Evaluation de la sélectivité de la résine en tant que masque pour la gravure du silicium :

Afin d’évaluer le potentiel de la résine pour la réalisation de microstructures 2D intégrées dans le silicium, nous avons tester la capacité de la résine PPI à protéger le silicium lors de la gravure ionique réactive (RIE). Pour cela, un réseau polymère ($a = 1,5 \mu\text{m}$) a été obtenu par lithographie interférentielle dans un film de 700 nm déposé par spin-coating et irradié suivant les conditions décrites précédemment. Le réseau ainsi obtenu a été traité par RIE (Puissance = 90 W ; Pression = 4 mTorr ; Gaz : SF_6). L’étude est effectuée pour différents temps de gravure, sur un même échantillon en calculant chaque fois l’épaisseur du polymère gravée par rapport à l’épaisseur du silicium gravée. Les images MEB de la Fig. 3.16 montrent l’évolution de l’épaisseur des motifs polymères et celle du silicium en fonction du temps de gravure. L’image montre, en effet, que le transfert du motif polymère vers le silicium est possible. L’analyse des données de transfert (Fig. 3.16) montre qu’il est possible de graver 140 nm de silicium à partir de 732 nm de polymère ce qui correspond à une sélectivité $S_{\text{Si}/\text{résine}}$ de l’ordre de 0,25.

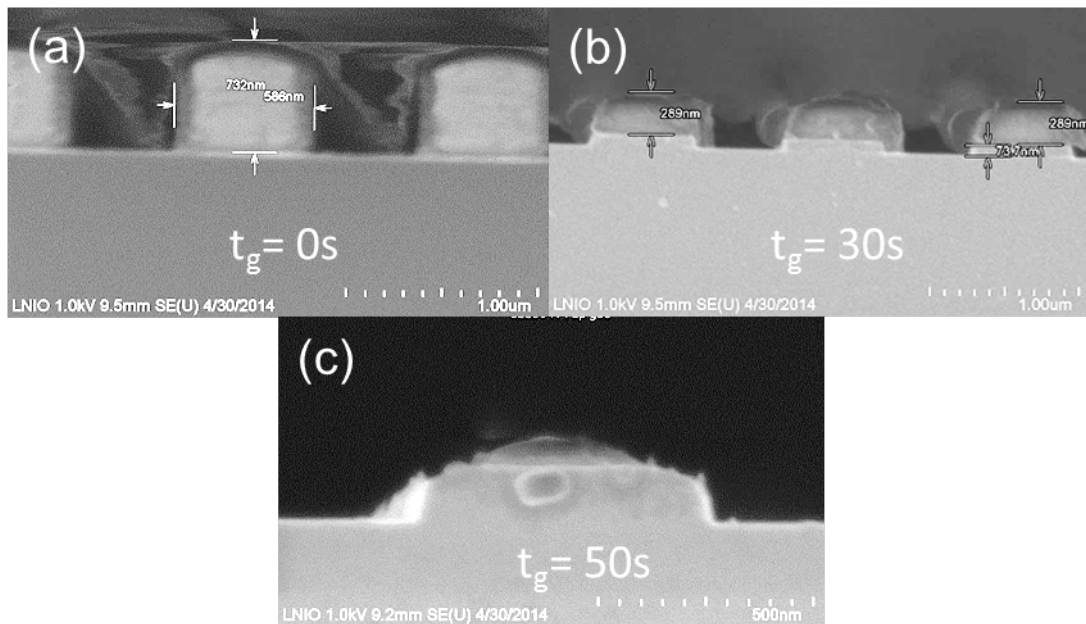


Figure 3.16. – Micrographie MEB représentant différents temps de gravure (a) $t_g=0s$; (b) $t_g=30s$ et (c) $t_g=50s$ des lignes de polymère sur un substrat de silicium.

Le substrat Si/polymère est gravé avec un débit de gaz (SF_6) de 20 *sccm* (centimètre cube par minute ou *standard cubic centimeter per minute* pour l'anglais) avec une évolution du temps de gravure de 20 à 90 *secondes*. Les résultats de gravure représentés dans le graphe de la Fig. 3.17, montrent une sélectivité moyenne Si/Polymère de 0,25.

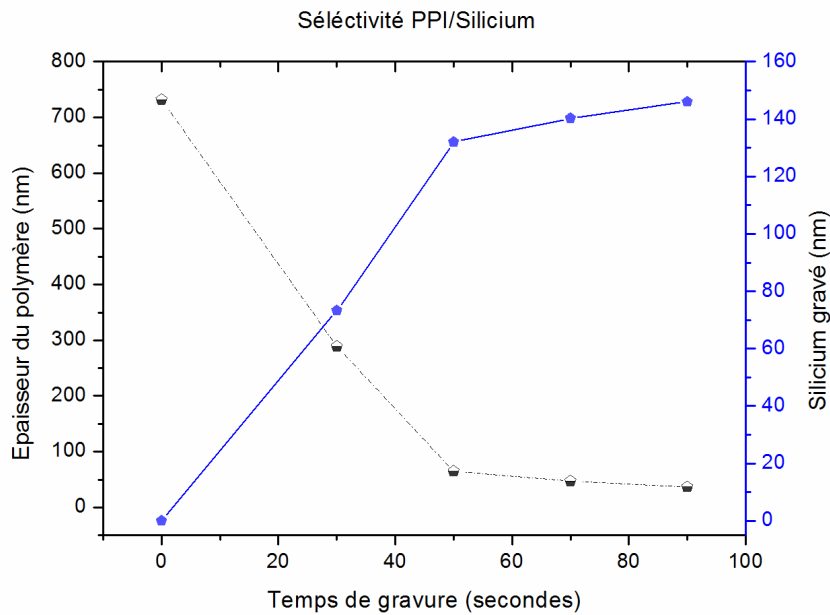


Figure 3.17. – Mesures (a) et Graphe (b) représentant l'évolution de l'épaisseur du polymère et du Silicium en fonction du temps lors de la gravure ionique réactive (débit de $SF_6 = 20 \text{ sccm}$; durée de gravure : entre 20 et 90 sec; Puissance = 60 W; Pression = 60 torr).

Conclusion : Une résine adaptée à la structuration 2D par photopolymérisation à un et deux photons a été formulée et développée dans le cadre de cette thèse. Elle permet la fabrication de motifs dont la largeur est inférieure à 55 nm, avec une résolution latérale de l'ordre de 150 nm soit $\lambda/5$, par photopolymérisation à deux photons ($\lambda = 780 \text{ nm}$). Elle permet ainsi de dépasser la limite d'Abbe ($\sim 200 \text{ nm}$) et d'obtenir un confinement du milieu réactionnel d'un facteur 5 par rapport au faisceau d'écriture. Un record de résolution a pu ainsi être obtenu par rapport à la littérature suite à la réduction drastique du volume réactionnel grâce à l'effet inhibiteur de l'oxygène qui semble jouer un rôle déterminant. La structuration de cette résine ouvre la voie vers la fabrication de structures intégrées sur Silicium grâce à la possibilité de l'utiliser en tant que masque de gravure. Elle peut

ainsi être adaptée à la fabrication de métamatériaux intégrés dans le Si et fonctionnels dans le proche IR. En particulier, grâce à la grande résolution spatiale offerte par cette résine, il nous sera possible d'envisager une structuration à l'échelle de 150 nm , rendant ainsi possible la réalisation de concentrateurs fonctionnels autour de $2\text{ }\mu\text{m}$. Cependant, le concentrateur retenu dans cette thèse est une microstructure 3D en polymère qui sera fonctionnelle entre 5 et $10\text{ }\mu\text{m}$. La réalisation de tel concentrateur épais exige l'utilisation d'une résine adaptée à la structuration 3D. Il s'agit d'une résine liquide qui a été formulée en interne afin de répondre aux besoins de la lithographie 3D à deux photons en termes d'épaisseur, de réactivité et de résolution spatiale.

3.3.2. Etude de la structuration de la résine IPI10

Il s'agit d'un matériau photopolymérisable par voie radicalaire qui a été formulé en interne en associant le couple (PETA/Irgacure 819) avec un inhibiteur de radicaux (cf. Tab. 3.1 pour la description complète). Cette résine sera utilisée sans spin-coating ni traitement thermique mais simplement par dépôt d'une goutte sur le substrat. Les principales contraintes de fabrication sont les suivantes :

- Obtenir une résolution spatiale suffisante pour réaliser le design de concentrateur proposé. En particulier, l'obtention de motifs nanométriques est souhaitable pour permettre à terme la réalisation de nanostructures fonctionnelles dans le proche IR voire même le visible;
- Pouvoir réaliser une structuration stable de cette résine sur des supports transparents dans l'IR ($5\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$);
- Les microstructures 3D devraient présenter une bonne adhésion sur les substrats transparents dans l'IR.

Influence des paramètres photoniques : Avant d'adresser la problématique de la fabrication du concentrateur, nous allons d'abord étudier la réponse photochimique de la résine en fonction des paramètres photoniques. Pour cela, nous avons exposé une goutte de cette résine à différentes puissances de laser ($20 \leq PL < 0 mW$) et en utilisant différentes vitesses de balayage (VB) variant de 10 à $400 \mu m/s$. Le motif obtenu à chaque fois est un réseau de lignes polymères. Chaque réseau est formé de 7 lignes avec une distance centre à centre (a) égale à $2 \mu m$. Le système réalise ainsi automatiquement une matrice de 20 réseaux en X et 13 réseaux en Y. Les réseaux sont espacés de $20 \mu m$ en X et de $100 \mu m$ en Y. L'interface verre/résine a été détectée automatiquement avant l'écriture de chaque réseau et le faisceau laser a été focalisé au niveau de cette interface ($Z\text{-focus} = 0 nm$).

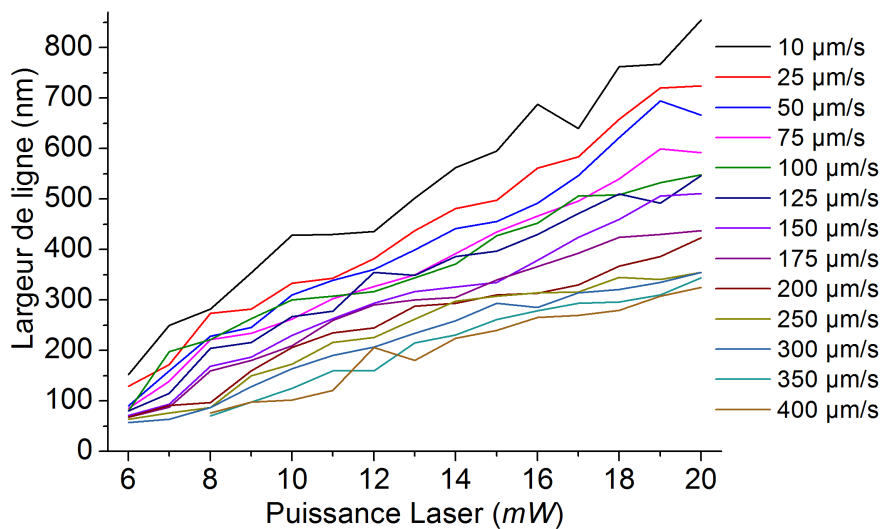


Figure 3.18. – Courbe représentant la variation de la largeur des lignes obtenues par photopolymérisation à deux photons, en fonction de la puissance du laser et à différentes vitesses de balayage de la résine IPI10 ($Z\text{-focus} = 0 nm$).

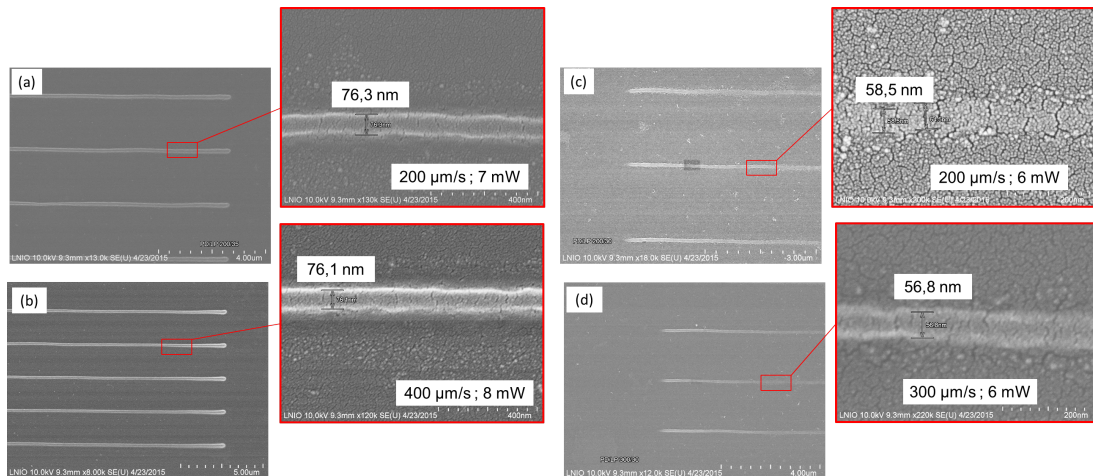


Figure 3.19. – Images MEB montrant des lignes polymères obtenues par photopolymérisation à deux photons de la résine IPI10 à différentes vitesses de balayage et puissances laser. (a) $200 \mu\text{m/s}$ et 7 mW , (b) $400 \mu\text{m/s}$ et 8 mW , (c) $200 \mu\text{m/s}$ et 6 mW , (d) $300 \mu\text{m/s}$ et 6 mW .

Comme nous pouvons le constater dans la courbe représentée Fig. 3.18, il est possible de contrôler la largeur de lignes polymères entre 800 et 57 nm en ajustant le couple PL et VB. La largeur minimale obtenue avec notre résine formulée en interne est en fait un record en structuration avec cette technique de photolithographie à deux photons. Des images MEB de quelques lignes polymères montrant des dimensions sub-longueurs d'ondes ($\lambda/13$) sont montrées dans la Fig. 3.19. Il est également intéressant de noter que la meilleure résolution est obtenue à la vitesse maximale testée. Ceci permettra de structurer la résine aux échelles nanométriques tout en diminuant le temps total de la fabrication, ce dernier paramètre étant critique lorsqu'il s'agit de réaliser des structures 3D complexes et sur une grande surface.

3.3.3. Réalisation du concentrateur IR avec la résine IPI10

Dans cette partie, nous présentons nos investigations expérimentales pour réaliser le concentrateur de lumière IR, présenté théoriquement dans le chapitre 2 (Design et simulation). Il devrait permettre une focalisation efficace de la lumière à une longueur d'onde de $10,37 \mu m$ et de $5,67 \mu m$ à proximité immédiat du concentrateur. En particulier, il s'agit d'une structure tridimensionnelle dont l'indice effectif augmente des extrémités vers le centre, et ceci grâce à un gradient de porosité contrôlé. Le gradient d'indice sera créé par des trous carrés de différentes dimensions intégrés dans le matériau polymère. Le design du concentrateur fonctionnel à la longueur d'onde de $10,37 \mu m$ est représenté dans la Fig. 3.20. Le concentrateur est entouré d'une matrice polymère ayant une surface de $150 \times 150 \mu m^2$ dans le but de diminuer la diffraction par les bords du concentrateur lors de la caractérisation.

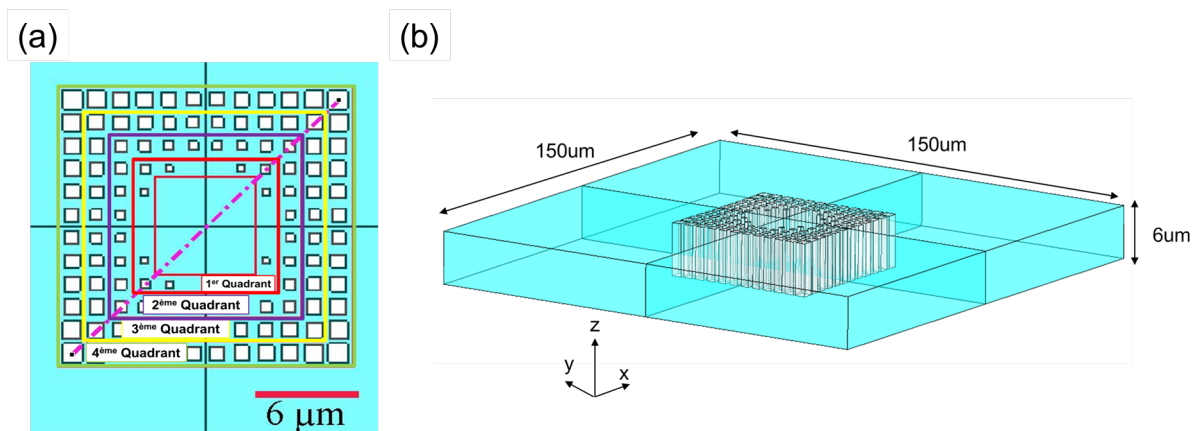


Figure 3.20. – Représentation du design du concentrateur à trous carrés fonctionnel à $10,37 \mu m$, prévu d'être fabriquer avec une résine négative. (b) Vue 3D du concentrateur intégré dans un bloc de polymère de surface de $150 \times 150 \mu m^2$, et de $6 \mu m$ d'épaisseur.

La table ci-après récapitule les dimensions des concentrateurs que nous désirons réaliser dans le cadre de ce chapitre.

Y(μm)	Dimensions des trous à section carrée (μm)						
8,25	0,86	0,89	0,94	1,01	1,11	1,21	h=6 μm
6,75	0,70	0,73	0,80	0,89	0,99	1,11	
5,25	0,55	0,59	0,67	0,77	0,89	1,01	
3,75		0,45	0,55	0,67	0,80	0,94	
2,25			0,45	0,59	0,74	0,89	
0,75				0,55	0,70	0,86	
	0,75	2,25	3,75	5,25	6,75	8,25	X(μm)

Table 3.3. – Dimensions des trous du concentrateur conçu pour être fonctionnel à $\lambda = 10,37 \mu m$ pour une épaisseur de $6 \mu m$.

La table suivante récapitule les dimensions des concentrateurs réalisés ainsi que celles prévues par les simulations réalisées dans le chapitre précédent (Design et simulation).

Y (μm)	Dimensions des trous à section carrée (μm)						
4,71	0,51	0,52	0,55	0,59	0,64	0,69	h=3 μm
3,86	0,42	0,44	0,47	0,52	0,58	0,64	
3,00	0,33	0,35	0,40	0,46	0,52	0,59	
2,14		0,27	0,33	0,40	0,47	0,55	
1,29			0,27	0,35	0,44	0,52	
0,43				0,33	0,42	0,51	
	0,43	1,29	2,14	3,00	3,86	4,71	X (μm)

Table 3.4. – Dimensions des trous du concentrateur conçu pour être fonctionnel à $\lambda = 5,67 \mu m$ pour une épaisseur de $3 \mu m$.

Nanofabrication : La fabrication du concentrateur à section de trous carrée sera effectuée par lithographie à deux photons dans de la résine IPI10. Le principal challenge ici est de pouvoir contrôler le gradient de porosité de façon à bien respecter les dimensions du design proposé dans le chapitre 2 (Design et simulation), afin d’atteindre expérimentalement le même résultat de focalisation obtenu par simulation (cf. Tab. 3.3). Avant d’aborder les différentes investigations expérimentales, nous précisons que les concentrateurs visés ici devront être fonctionnels dans la gamme de $5 \text{ à } 10,5 \mu m$. Or, en raison

de sa forte absorption dans cette gamme, le substrat de verre standard ($22 \times 22 \times 0,17 \text{ mm}^3$) dont les dimensions sont imposées par la machine ne peut pas être utilisé. Nous avons donc été contraints d'utiliser des substrats transparents dans l'IR tels que NaCl, BaF₂. Cependant, l'épaisseur de ces substrats dépasse largement le $170 \mu\text{m}$ ce qui rend impossible la réalisation du concentrateur par transmission. C'est donc la configuration dite « sandwich » (cf. Fig. 3.6-b) qui a été retenue pour la réalisation du concentrateur fonctionnel. Elle consiste à mettre la résine entre le substrat IR et la lame de verre standard de $170 \mu\text{m}$.

Pour la réalisation du concentrateur à $10,37 \mu\text{m}$, la largeur de ligne qui sera intégrée est choisie par rapport à la surface du plus grand trou. La largeur du plus grand trou est de $1,21 \mu\text{m}$ et la période entre les lignes est de $1,5 \mu\text{m}$. La largeur de ligne qui convient le plus à ces critères est choisie pour une puissance de 7 mW et à une vitesse de $75 \mu\text{m/s}$.

Réalisation numérique du concentrateur à l'aide du logiciel Blender : Dans un premier temps, nous avons tenté de réaliser le concentrateur à l'aide d'un logiciel de dessin appelé Blender. Le concentrateur dessiné est ensuite transformé en une matrice de coordonnées (x,y,z) par un maillage à l'aide du logiciel « Nanoslicer ». Ce dernier offre la possibilité de découper la structure 3D de n'importe quel fichier STL suivant une direction donnée tout en précisant la distance entre deux lignes élémentaires, le sens d'écriture en horizontal et en vertical. Il permet également d'introduire un facteur de correction pour tenir compte de la déformation du faisceau liée aux aberrations géométriques imposées par le changement d'indice de réfraction entre le substrat et la résine.

La Fig. 3.21 montre une série de 9 concentrateurs identiques dont le dessin a été réalisé à l'aide de Blender et découpé puis numérisé avec Nanoslicer. Nous pouvons remarquer en Fig. 3.21-a, d'après la vue de dessus du concentrateur, que seules les lignes disposées

suivant le sens d'écriture (Y) apparaissent. Les lignes suivant (X) n'ont pas été imprimées. En effet, lors de son passage sur une élémentaire assez courte (de l'ordre du micron), le faisceau ne dépose pas assez d'énergie pour obtenir une polymérisation efficace. Ceci s'expliquerait par un problème de synchronisation entre le laser et la platine piézoélectrique qui devient critique à très courte distance et à grande vitesse d'écriture. L'augmentation de l'énergie à travers la puissance du laser ne permet pas de résoudre ce problème car ceci entraîne une différence importante de taux de polymérisation entre X et Y, ce qui a conduit à un trou de section rectangulaire (Fig. 3.21-b et c). La diminution de la vitesse d'écriture pourrait résoudre ce problème, en revanche, la réalisation du concentrateur épais pourra durer plus de 48 heures.

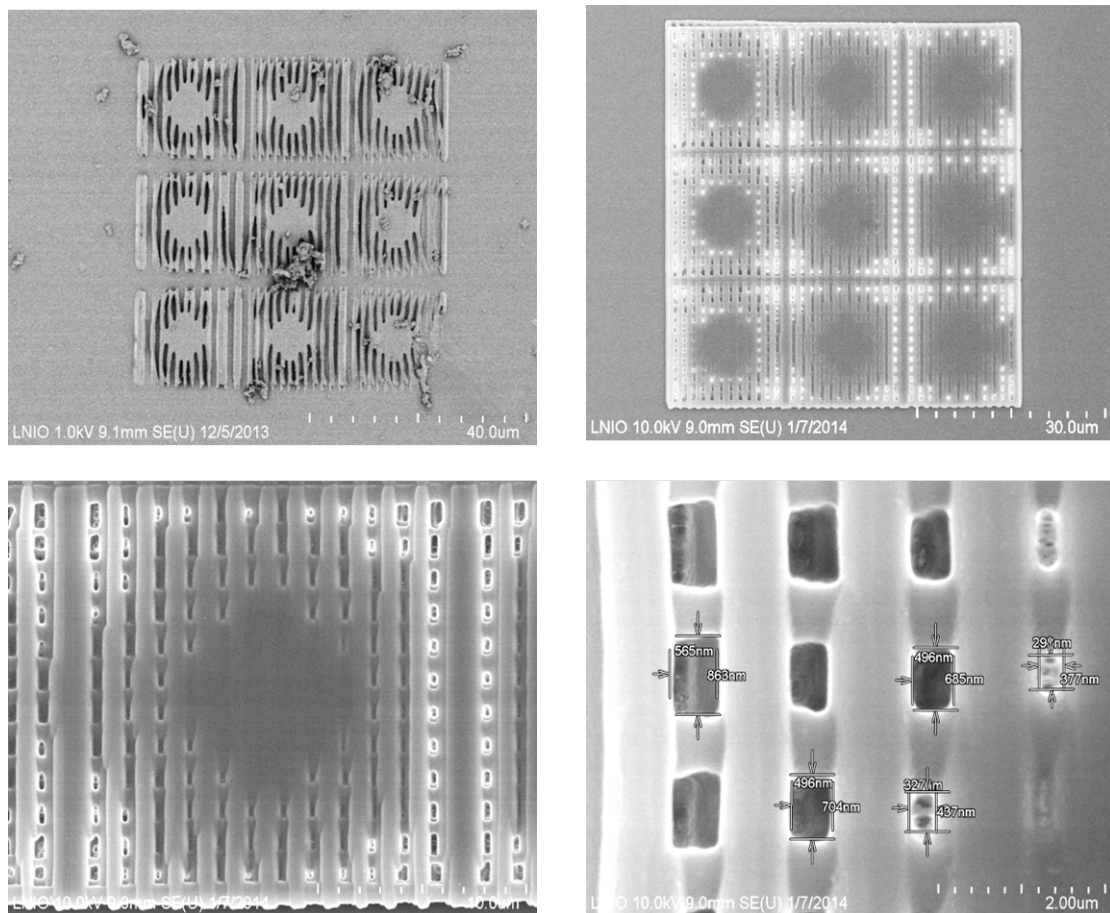


Figure 3.21. – Micrographie électronique de concentrateurs dessinés à l’aide du logiciel Blender.

La réalisation du fichier numérique de concentrateur à l’aide du couple Blender/NanoSlicer n’a pas été retenue compte tenu du mode d’écriture imposé au Nanoscribe et qui implique une structuration inhomogène et une durée d’écriture anormalement longue. Nous avons ainsi décidé d’utiliser le logiciel Matlab pour créer directement les coordonnées X,Y,Z du concentrateur.

Réalisation numérique du design du concentrateur par le logiciel Matlab : Pour réaliser le design, une matrice de lignes est construite à l’aide du logiciel Matlab. Cette

matrice représente le concentrateur fonctionnel à $10,37 \mu m$, intégré dans un bloc ou une grille de polymère. Les coordonnées de cette matrice sont choisies pour permettre un déplacement du faisceau suivant deux directions. Deux méthodes ont été testées :

— Méthode de remplissage de trous

Cette méthode consiste à réaliser une grille de période $1,5 \mu m$ où les trous à section carrée sont identiques et présentent la même surface qui correspond à celle du plus grand trou ($1,21 \times 1,21 \mu m^2$). Ensuite, pour réduire la taille des trous et obtenir un gradient, des coordonnées ont été ajoutées afin de permettre au faisceau de réaliser un ou plusieurs carrés de taille décroissante à l'intérieur de chaque trou. Le nombre de carrés dépend de la taille désirée du trou. Les Fig. 3.22-a et Fig. 3.22-b montrent un exemple de design réalisé à l'aide de Matlab. La structure correspondante qui a été réalisée par photopolymérisation à deux photons est montrée dans les Fig. 3.22-c et Fig. 3.22-d. Il s'agit d'une image MEB du concentrateur réalisé à $PL = 7 mW$ et $VB = 75 \mu m/s$.

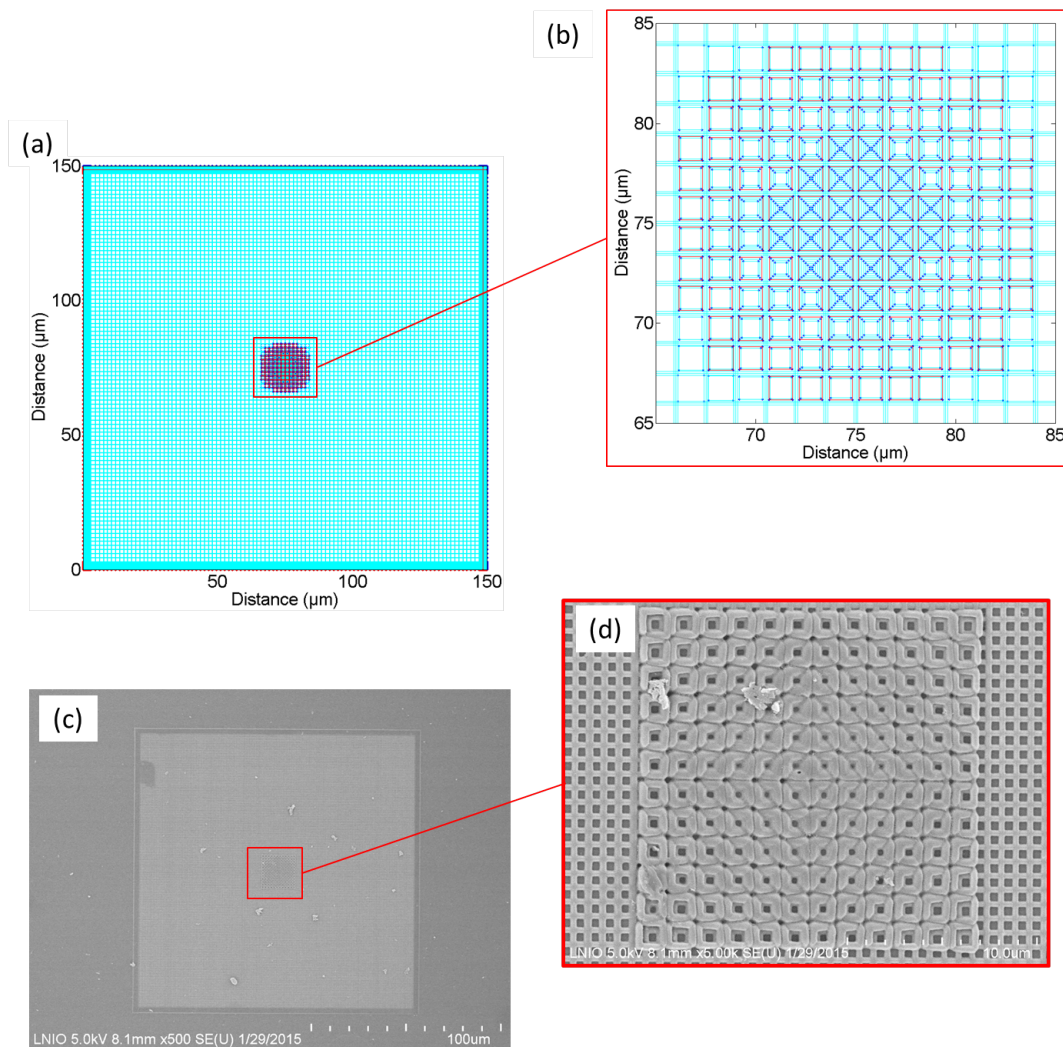


Figure 3.22. – (a) Design numérique réalisé à l’aide de Matlab montrant la méthode de remplissage des trous du concentrateur pour créer un gradient. à travers plusieurs passages du faisceau sous forme d’un carré de taille décroissante à l’intérieur de chaque trou et (b) Micrographie électronique du concentrateur correspondant, réalisé avec la résine négative IPI10 (conditions de structuration : $PL = 7 \text{ mW}$; $VB = 75 \text{ } \mu\text{m/s}$).

Le concentrateur montré dans la Fig. 3.22-d ne correspond pas parfaitement au design souhaité. En particulier, aucun gradient radial n’a pu être observé. En effet, la largeur des lignes obtenues lors du remplissage semble être plus grande que prévue. Le mouvement du faisceau sous forme d’un petit carré implique un taux de polymérisation plus important.

Ceci pourrait s'expliquer par le comportement de la platine piézoélectrique qui semble diminuer sa vitesse au niveau des angles du carré. Par ailleurs, de nombreux petits trous qui ne sont pas prévus dans le design apparaissent à l'extérieur des carrés. Ce mode d'écriture ne semble pas adapté à la réalisation d'un concentrateur compact présentant un gradient radial.

— Méthode de remplissage par des lignes croisées

Cette méthode consiste à réaliser une grille de période $1,5 \mu m$ où les trous à section carrée sont identiques et présentent la même surface qui correspond à celle du plus grand trou ($1,21 \times 1,21 \mu m^2$). Ensuite, pour réduire la taille des trous et obtenir un gradient, des coordonnées ont été ajoutées afin de permettre au faisceau de réaliser une ou plusieurs lignes croisées. Le nombre de ligne dépend de la taille désirée du trou. Les Fig. 3.23-a et Fig. 3.23-b montrent un exemple de design réalisé à l'aide de Matlab. La structure correspondante qui a été réalisée par photopolymérisation à deux photons est montrée dans les Fig. 3.23-c et Fig. 3.23-d. Il s'agit d'une image MEB du concentrateur réalisé à $PL = 7 mW$ et $VB = 75 \mu m/s$.

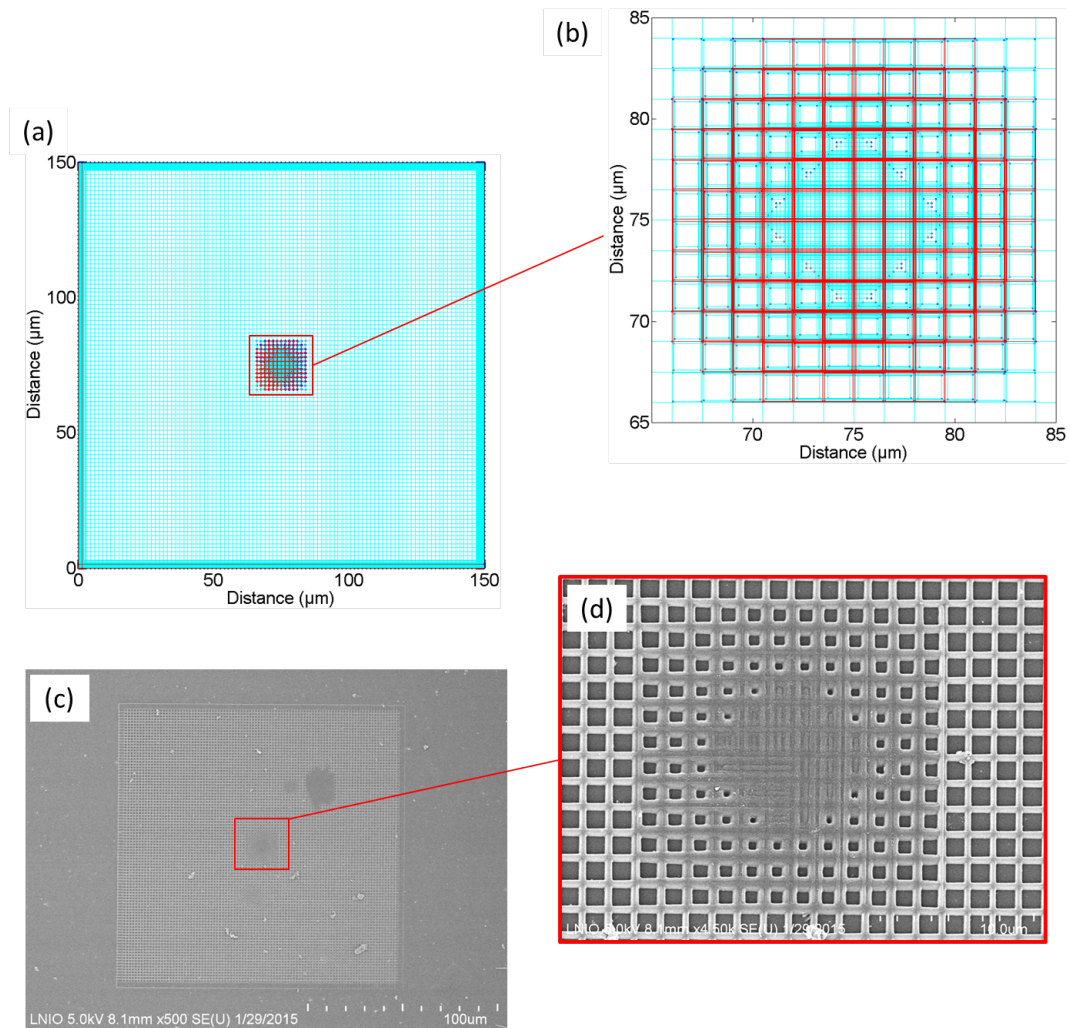


Figure 3.23. – (a) Design numérique réalisé à l’aide de Matlab montrant la méthode de structuration utilisée pour introduire un gradient dans le concentrateur, à travers l’augmentation du nombre de lignes de longueur variable et (b) Micrographie électronique du concentrateur correspondant, réalisé avec la résine négative IPI10 (conditions de structuration : $PL = 7 \text{ mW}$; $VB = 75 \mu\text{m/s}$).

Le concentrateur montré dans la Fig. 3.23-d présente un gradient radial de l’indice de réfraction. Les trous obtenus ont également une section carrée. Par ailleurs, parmi les trois méthodes ainsi testées, cette dernière est la plus rapide en termes d’écriture (6 heures). Nous avons ainsi validé cette approche pour obtenir le fichier numérique

d'écriture. La prochaine section sera dédiée à l'optimisation des paramètres d'écriture de façon à respecter parfaitement les dimensions désirées.

Fabrication des concentrateurs : Les deux paramètres clés pour l'optimisation des dimensions du concentrateur réalisé par photopolymérisation à deux photons, sont la puissance du laser et la vitesse d'écriture. Pour le concentrateur fonctionnel à $10,37 \mu m$, le premier paramètre sera fixé à $7 mW$, valeur proche de la puissance seuil de polymérisation. Seule la vitesse d'écriture sera variée. La Fig. 3.24 montre des images MEB qui correspondent aux trous carrés du concentrateur, à différentes vitesses d'écriture.

3.3 Résultats et discussions

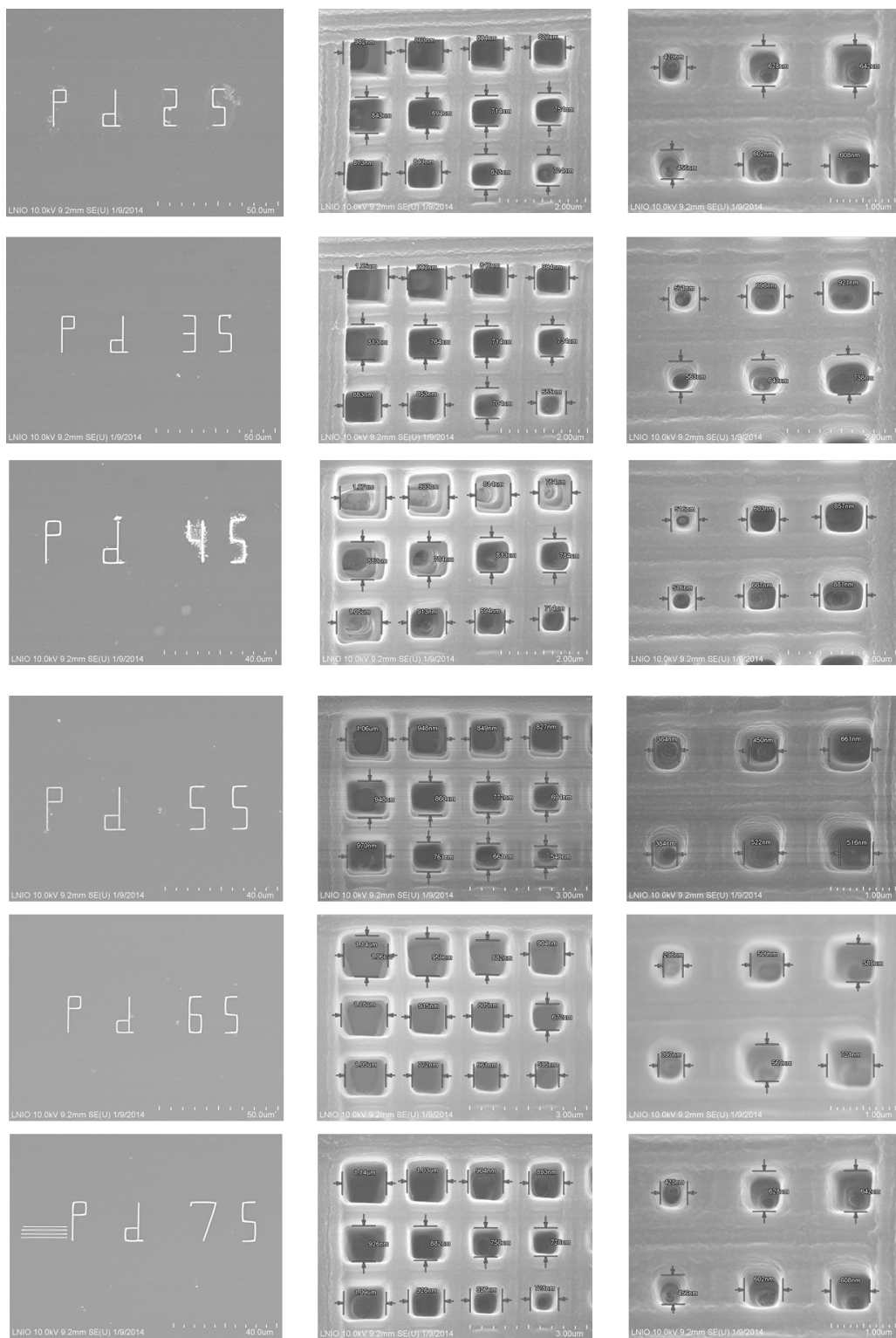


Figure 3.24. – Images MEB montrant les trous du concentrateur destiné à être fonctionnel à $10,37\ \mu\text{m}$, en fonction de la vitesse d'écriture. ($PL = 7\ \text{mW}$).

Nous pouvons remarquer, d'après les images de la Fig. 3.24 que pour une même PL, quand on augmente la vitesse d'écriture, la largeur des trous augmente. Ce comportement est directement lié à la largeur des lignes élémentaires qui diminue avec la vitesse d'écriture, la même évolution ayant été observée en Fig. 3.18. Ceci permet de réaliser le concentrateur avec les dimensions désirées tout en gagnant du temps lors de l'écriture. On peut remarquer néanmoins que la largeur des petits trous augmente d'une manière plus grande que celle des trous de grandes tailles. Ceci s'explique par l'effet mémoire de la résine qui devient de plus en plus important au fur et à mesure que la période entre deux lignes diminue.

Les dimensions optimales ont été obtenues avec une vitesse d'écriture de $75 \mu\text{m}/\text{s}$. Une augmentation supplémentaire de la vitesse sera bénéfique pour diminuer le temps de l'écriture. Cependant, ceci entraîne une instabilité mécanique de la structure du concentrateur. En effet, plus la vitesse d'écriture est grande, moins la longueur de la ligne élémentaire est respectée, ce qui conduit à une déformation de la structure finale, surtout lorsque l'épaisseur de cette dernière atteint le $6 \mu\text{m}$.

Par comparaison avec les dimensions désirées, la largeur des trous obtenus dans les conditions optimales est légèrement différente (de l'ordre de 80nm). Ce décalage n'implique aucune différence significative en termes des propriétés optiques. Ces conditions ont été ensuite retenues pour réaliser le concentrateur fonctionnel à $10,37 \mu\text{m}$. Ce concentrateur a été réalisé avec la même technique par écriture dans de la résine négative IPI10 déposée sur un substrat de NaCl. L'image MEB correspondante est montrée en Fig. 3.25.

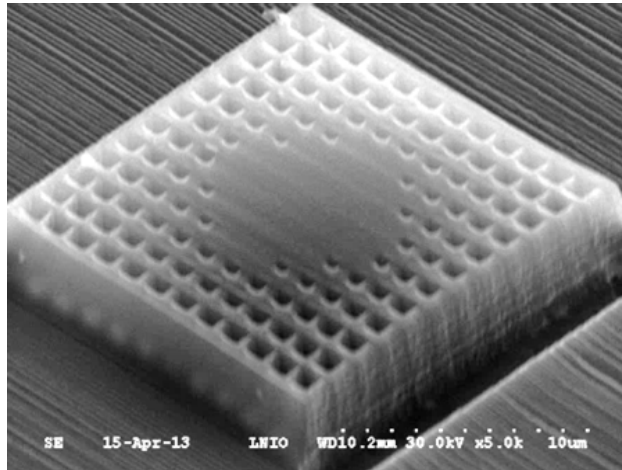


Figure 3.25. – Micrographie électronique d’une vue latérale du concentrateur à trous carrés fonctionnel à $10,37\ \mu\text{m}$, réalisé avec la résine négative IPI10 sur un substrat de NaCl (conditions de structuration : $PL = 7\ \text{mW}$; $VB = 75\ \mu\text{m/s}$).

Ce concentrateur de $6\ \mu\text{m}$ d’épaisseur est entouré par un bloc de polymère de $150 \times 150 \times 1\ \mu\text{m}^3$, afin de limiter la diffraction par les bords de la structure. Cette dernière sera étudiée dans le chapitre 4 (Caractérisation infrarouge des micro-lentilles) afin de vérifier sa capacité à focaliser la lumière, lorsqu’elle est éclairée par une onde plane de $10,37\ \mu\text{m}$. Ainsi que le concentrateur conçu pour être fonctionnel à $10,37\ \mu\text{m}$ sera réalisé sur un substrat de Si et Si/ZnO afin d’essayer à l’intégrer totalement dans un substrat à haut indice de réfraction (montré dans l’annexe C - Réalisation du concentrateur sur des substrats à haut indice de réfraction).

Afin de valider notre modèle théorique démontré dans le chapitre précédent (Design et simulation), nous avons réalisé un autre concentrateur fonctionnel à $5,67\ \mu\text{m}$. La simulation numérique (montrée dans le chapitre 2 - Design et simulation) de cette structure, montre une focalisation de la lumière à $5,67\ \mu\text{m}$, avec une exaltation d’un facteur de 2,7. La réalisation du concentrateur qui correspond aux simulations exige une structure de $3\ \mu\text{m}$ d’épaisseur. Le concentrateur sera intégré dans une grille de polymère afin de

limiter les diffractions par les bords de la structure.

Il est intéressant de noter que les trous de ce deuxième concentrateur sont nettement plus petits et les dimensions visées sont beaucoup plus difficilement réalisables compte tenu de la limite de résolution de la lithographie optique. En particulier, la largeur du plus petit trou carré ne doit pas dépasser le 240 nm .

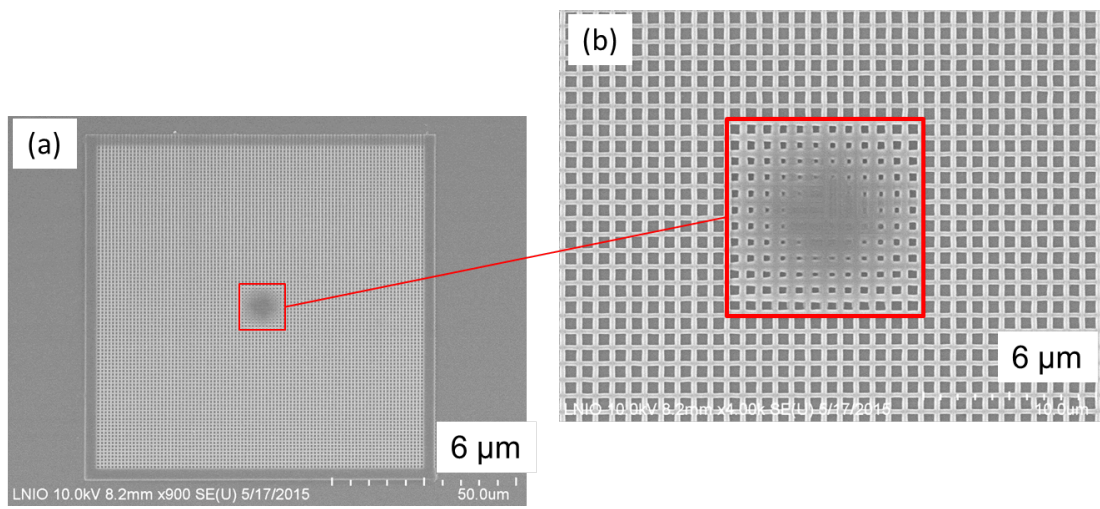


Figure 3.26. – (A) Micrographie électronique d’une vue de dessus du concentrateur à trous carrés fonctionnel à $5,67\ \mu\text{m}$, réalisé dans la résine négative IPI10 (conditions de structuration : $PL = 6\text{mW}$; $VB = 75\ \mu\text{m/s}$); (b) Image agrandie du concentrateur.

Conclusion : Une résine négative (IPI10) a été formulée et développée dans le cadre de cette thèse. Elle a été étudiée afin d’évaluer sa réponse photochimique lors de la photopolymérisation à deux photons par écriture laser directe à 780 nm . Sa composition lui confère une réponse chimique très non-linéaire par rapport à la taille du faisceau d’écriture et nous a ainsi permis de réaliser des lignes de 55 nm de largeur. Cette même résine a été ensuite utilisée pour la réalisation de concentrateurs de lumière dans la gamme de $5\text{ à }10,5\ \mu\text{m}$. Les concentrateurs ont été conçus et réalisés sur un substrat de NaCl afin d’être étudiés dans le suite de cette thèse. En particulier, deux microstructures 3D

en polymère présentant un gradient radial d'indice de réfraction ont été fabriqués par lithographie à deux photons grâce à l'introduction de trous à section carrée de surface variable. Après l'optimisation de la méthode de conception et d'écriture en fonction des différentes contraintes (taille et forme des motifs, substrat transparent dans l'IR, épaisseur du concentrateur, . . .), les dimensions que nous avons obtenues correspondent bien à celles prévues par les simulations numériques réalisées dans le Design et simulation.

3.3.4. Etude de la structuration de la résine positive « AZ9260 »

La résine positive, contrairement à la résine négative, voit sa masse molaire diminuer et devient soluble dans le solvant de développement après insolation. Elle permet ainsi la réalisation directe du concentrateur par simple passage du faisceau dans les zones qui correspondent aux trous. Ceci permettra de réaliser le concentrateur en un temps beaucoup plus court car le design numérique peut être conçu de façon à faire déplacer le faisceau suivant une seule direction de l'espace (perpendiculairement au substrat). Cependant, ceci donnera lieu à des trous de section circulaire, raison pour laquelle un concentrateur à trous circulaire a été proposé en chapter 2. Par ailleurs, la résolution des résines positives est généralement plus faible que celle des résines négatives. En effet, les espèces actives qui sont responsables du changement de solubilité de la résine positive et qui sont déclenchées par la lumière, sont capables de diffuser des zones irradiées vers les zones sombres beaucoup plus rapidement que les chaînes polymères radicalaires en croissance dans le cas des résines négatives. Une étude de la réponse photochimique de la résine utilisée est donc primordiale.

Contrôle de l'épaisseur de la résine positive AZ9260 : La conception du concentrateur tout polymère, implique une épaisseur bien définie de la résine qui doit être optimisée

afin de trouver un compromis entre une focalisation importante et une absorption suffisamment faible. Ainsi, une épaisseur optimale de concentrateur contribue à un facteur d'exaltation plus grand. Pour réaliser le concentrateur, cette résine sera gravée par le faisceau de façon à obtenir les dimensions désirées. Ainsi, contrairement à la résine négative, l'épaisseur du concentrateur ne pourra pas être maîtrisée à l'aide du faisceau mais plutôt en jouant sur l'épaisseur initiale du film qui sera déposé par spin-coating. Les paramètres du dépôt seront donc optimisés pour atteindre les épaisseurs désirées avant d'étudier la réponse photochimique de la résine.

Les courbes suivantes représentent l'évolution de l'épaisseur de la résine AZ9260 en fonction de la vitesse de spin-coating (A) et en fonction du pourcentage massique du PGMEA ou l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol, le solvant utilisé pour diluer la résine.

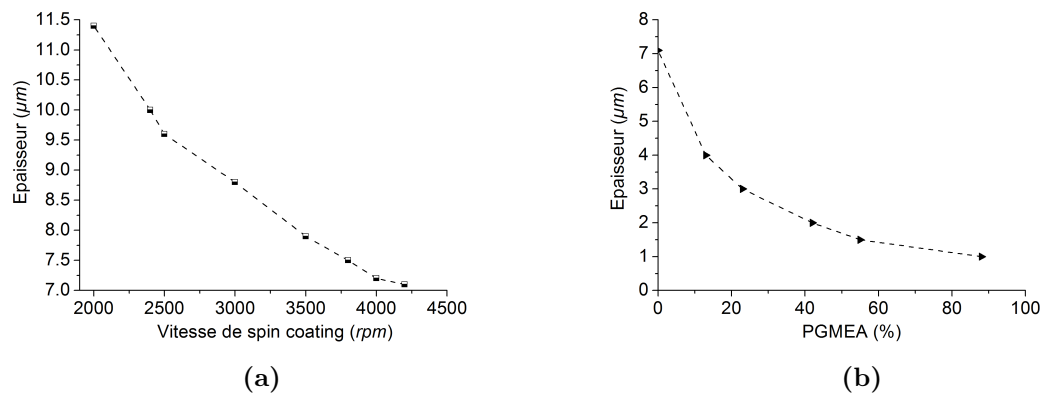


Figure 3.27. – (a) Variation de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de spin-coating de la résine commerciale AZ9260 (sans dilution). (b) Variation de l'épaisseur du film étalé à 4000 rpm en fonction du pourcentage massique du PGMEA (l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol) utilisé pour diluer la résine. Pour les deux courbes, le temps et l'accélération sont 30 secondes et 3000 rpm/s respectivement.

Les deux courbes ainsi obtenues montrent qu'il est possible de maîtriser l'épaisseur de la résine entre 12 et 1 μm , ce qui correspond bien à la gamme d'épaisseurs recherchée dans ce travail.

Optimisation des dimensions de la structure 3D : La résine positive utilisée se photodissocie après absorption de la lumière émise par le système d'écriture. Cette réaction conduit à une dissociation des chaînes et la formation de trous après développement. Les facteurs importants qui influent sur les dimensions des trous dans la résine sont la vitesse de balayage, la puissance du laser ainsi que le temps de développement.

Influence du temps de développement sur les diamètres de trous : Dans la fiche technique de la résine positive commerciale, le développeur indiqué est l'AZ726 MIF. Par contre la durée de développement n'est pas indiquée pour l'exposition à deux photons. Pour cela une optimisation du temps de développement est nécessaire. Ainsi, plusieurs tests ont été établis en faisant varier le temps de développement entre 60 *secondes* et 120 *secondes*. Il s'agit d'un film de 10 μm d'épaisseur irradié à différentes puissances du laser, de façon à obtenir un réseau de trous après développement. La période (distance centre à centre) est de 1,78 μm . Après trempage de l'échantillon dans le développeur, un rinçage de l'échantillon dans de l'eau doit être effectué afin de retirer les molécules du développeur et arrêter la réaction. La durée du rinçage à l'eau est de 30s. Les résultats des tests sont montrés dans la Fig. 3.28.

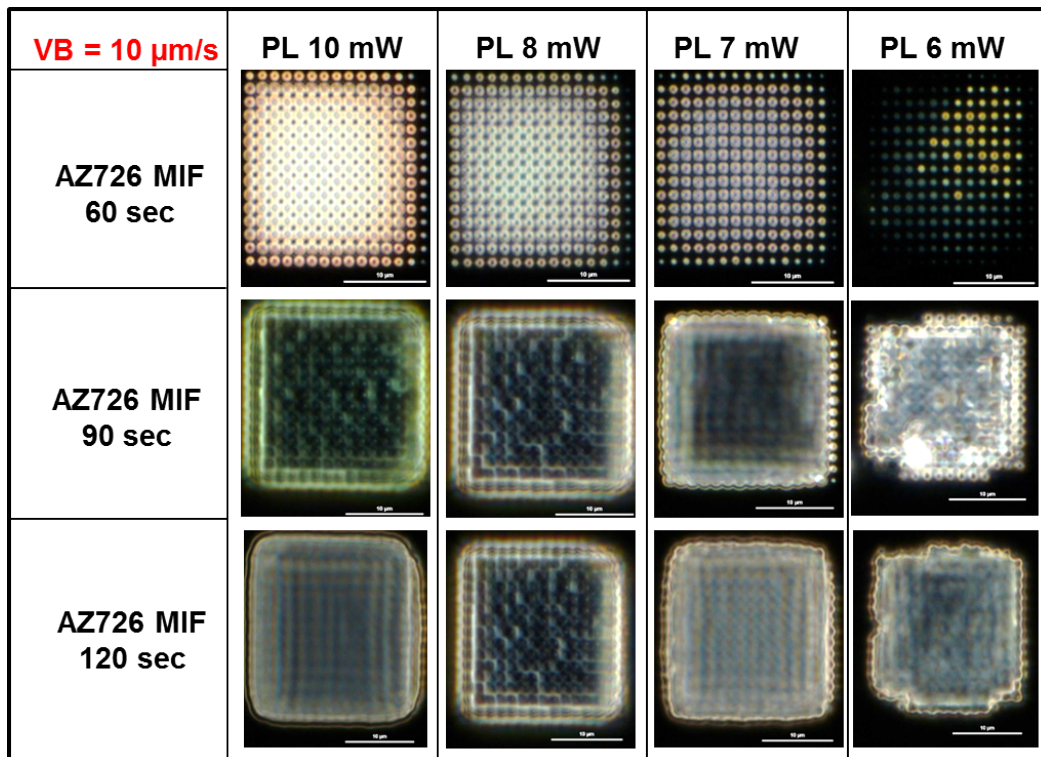


Figure 3.28. – Test de la durée optimale de développement.

Nous pouvons remarquer qu'au-delà de 60 *secondes* les trous ne sont pas séparés ce qui conduit à une perte totale de résolution. Nous pouvons noter également que la luminosité de l'image optique diminue clairement lorsque la puissance évolue de 10 à 6 *mW*, ce qui correspond à une diminution du diamètre du trou. Cette durée de développement qui permet d'avoir des trous séparés de diamètre qui varie en fonction de la puissance du laser, sera retenue pour la suite des expériences.

Influence des paramètres photoniques sur les dimensions des trous circulaires :

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé dans un premier temps un substrat de verre fin pour étaler la résine positive qui a été ensuite irradiée suivant en transmission

(cf. Fig. 3.6-a). Nous avons ensuite réalisé une matrice (X,Y) de réseaux de trous (distance centre à centre de $1,78 \mu\text{m}$) dont la puissance et la vitesse d'écriture varient suivant X et Y respectivement. Le diamètre de trous dans chaque réseau a été observé par MEB. Les résultats sont montrés dans la Fig. 3.29. Le diamètre des trous (D) semble suivre deux régimes en fonction de la VB. La diminution du D est directement attribuée à un volume réactionnel moins important suite à la diminution de l'énergie reçue par la résine lorsque VB augmente. En particulier, D diminue rapidement dans la gamme de 10 à $100 \mu\text{m/s}$. Un deuxième régime de diminution lente de D est observé entre 100 et $400 \mu\text{m/s}$.

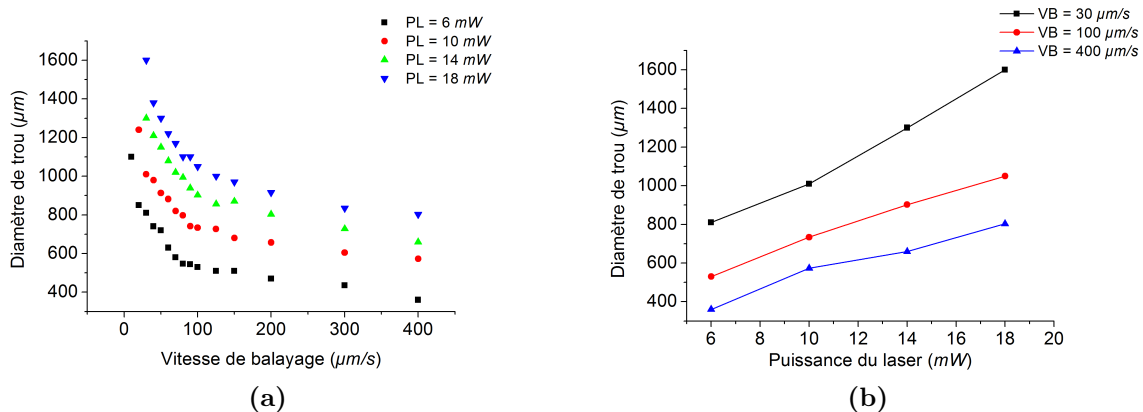


Figure 3.29. – (a) Courbes représentant la variation du diamètre des trous structurés sur la résine AZ9260, en fonction de la vitesse d'écriture à différentes puissances du laser pour une épaisseur du film égale à $10 \mu\text{m}$; (b) Diamètre des trous en fonction de la puissance à différentes vitesses de scan.

La présence de ces deux régimes s'explique par la diffusion limitée à forte VB des espèces acides responsables de la dissociation des chaînes. Dans la Fig. 3.29-b, trois régimes de réponse photochimique de la résine en fonction de la puissance apparaissent. A faible VB, D augmente assez rapidement avec PL jusqu'à une perte totale de la résolution (Période

= $1,78 \mu m$). En revanche, à forte VB, l'augmentation de D est limitée, ce qui indique la présence d'un régime de contrôle fin de D. Il est intéressant d'observer que D varie linéairement avec PL pour des VB autour de $100 \mu m/s$.

Réalisation numérique du modèle de concentrateur : Afin de structurer le concentrateur à trous circulaires avec le système d'écriture par laser direct, la conception du concentrateur a été réalisée à l'aide du logiciel Matlab qui permet de fixer la puissance du laser et la vitesse d'écriture pour chaque quadrant du concentrateur, de façon à obtenir le gradient d'indice désiré. Le déplacement du faisceau se fera suivant la direction de Z. La distance suivant X et Y entre deux passages de faisceau sera de $1,78 \mu m$ ce qui correspond à la distance centre à centre entre deux trous adjacents. L'ajustement du diamètre de trou sera fait en jouant sur la puissance et/ou la vitesse d'écriture.

Fabrication du concentrateur test (écriture par transmission) : Dans un premier temps, une structure « test » a été réalisé sur un substrat de verre (*structuration par transmission*) afin de valider le design et de mettre en place une approche d'optimisation des dimensions du concentrateur, avant de passer à la structuration sur des substrats transparents dans l'IR. Différentes conditions ont été choisies, en se basant sur les résultats de structuration obtenus dans la Fig. 3.29. Pour optimiser les dimensions du concentrateur test, la puissance a été variée d'un quadrant à un autre et la vitesse d'écriture d'une structure à une autre. Les PL qui ont été choisies sont les suivantes : 10, 14, 16 et $18 mW$. Les résultats de fabrication sont montrés dans la Fig. 3.31. Les mesures correspondantes pour chaque quadrant sont représentées dans la Tab. 3.5.

3.3 Résultats et discussions

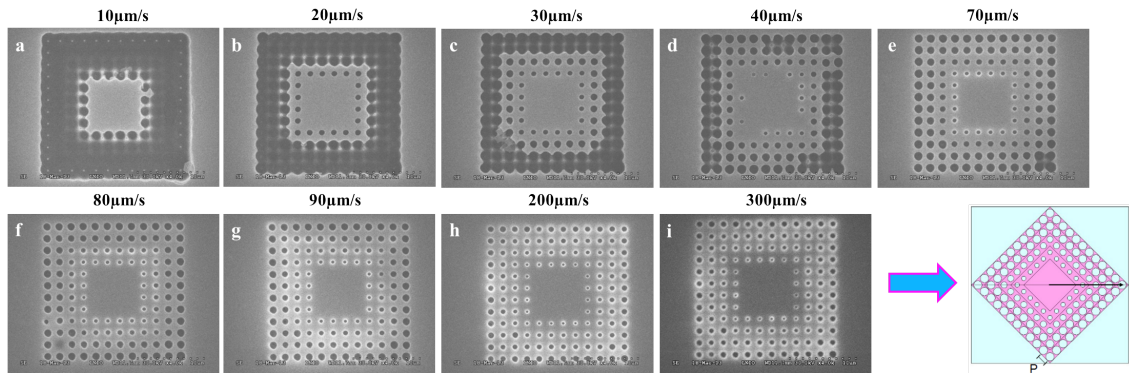


Figure 3.30. – Images MEB montrant des concentrateurs « tests » fabriqués dans la résine positive de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les dimensions ont été variées en ajustant la puissance et de la vitesse d'écriture. La fabrication a été faite par transmission sur un substrat de verre fin ($170\ \mu\text{m}$) et la durée de développement est de $60\ \text{secondes}$.

	1er quadrant	2ème quadrant	3ème quadrant	4ème quadrant
Dimensions théoriques	0,860	1,180	1,520	1,600
10 $\mu\text{m/s}$	1,246	> 1,78	> 1,78	> 1,78
20 $\mu\text{m/s}$	0,785	0,932	> 1,78	> 1,78
30 $\mu\text{m/s}$	0,688	0,957	> 1,78	> 1,78
40 $\mu\text{m/s}$	0,636	0,835	> 1,78	> 1,78
70 $\mu\text{m/s}$	0,610	0,848	1,066	1,227
80 $\mu\text{m/s}$	0,597	0,694	0,992	1,127
90 $\mu\text{m/s}$	0,539	0,674	0,896	1,089
200 $\mu\text{m/s}$	0,376	0,607	0,800	0,838
300 $\mu\text{m/s}$	0,308	0,539	0,568	0,723

Table 3.5. – Dimensions des concentrateurs « tests » fabriqués dans la résine positive de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les dimensions ont été variées en ajustant la puissance et de la vitesse d'écriture. La fabrication a été faite par transmission sur un substrat de verre fin ($170\ \mu\text{m}$) et la durée de développement est de $60\ \text{secondes}$.

Nous pouvons remarquer que pour une vitesse inférieure ou égale à $40\ \mu\text{m/s}$, les trous du plus grand quadrant ne sont pas résolus. En effet, le gradient de porosité apparaît à partir de $70\ \mu\text{m/s}$. Cependant, à partir de cette vitesse d'écriture les diamètres des trous sont plus petits que les valeurs attendues. Ainsi, aucune de vitesse d'écriture testée

précédemment ne permet d'obtenir les dimensions souhaitées du concentrateur à $10\ \mu\text{m}$. Ainsi, la solution sera d'identifier un couple de puissance et de vitesse pour chaque quadrant du concentrateur. Cette approche semble permettre une meilleure optimisation des dimensions. En effet, un exemple de concentrateur test est donné dans la Fig. 3.31 qui montre que les dimensions du concentrateur obtenu en sélectionnant pour chaque quadrant le couple puissance/vitesse adéquat (Fig. 3.31-a), sont comparables à celles du modèle théorique (Fig. 3.31-b).

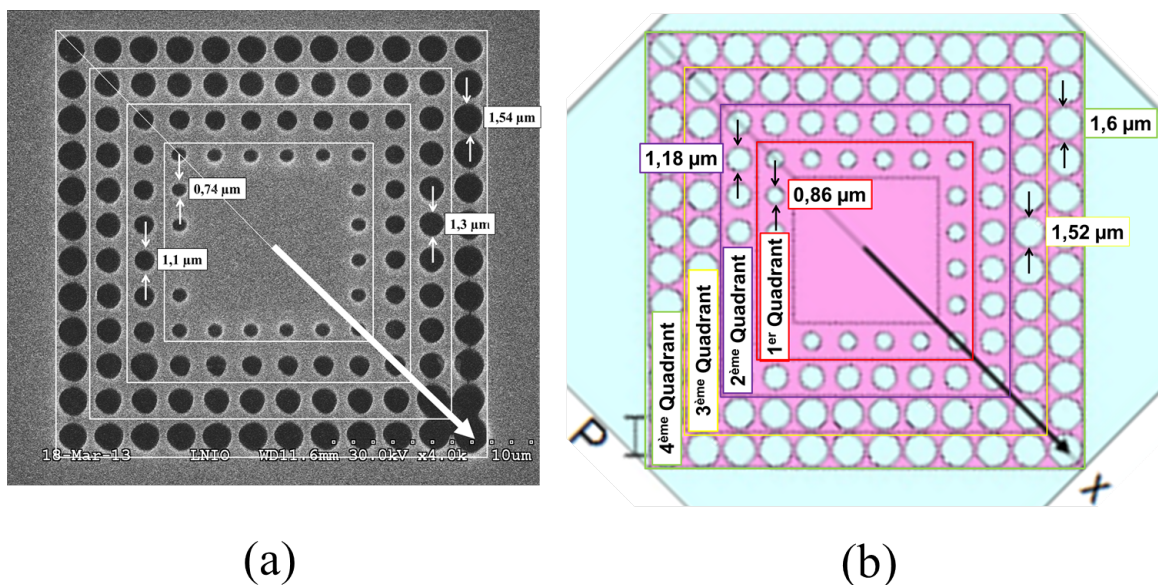


Figure 3.31. – (a) Image MEB d'un concentrateur test réalisé en appliquant un couple PL (mW)/VB ($\mu\text{m/s}$) à chaque quadrant. 1^{er} quadrant : (6/20), 2^{ème} quadrant : (14/50), 3^{ème} quadrant : 18/40 et 4^{ème} quadrant : (18/30). (b) Schéma du modèle théorique (durée de réalisation : 5 minutes).

La démarche de réalisation du concentrateur test ($10\ \mu\text{m}$) montre qu'il est possible d'atteindre les dimensions souhaitées après ajustement des paramètres photoniques. Cependant, il n'est pas évident d'identifier une seule vitesse d'écriture pour l'ensemble de la structure. En effet, les dimensions obtenues lors de l'étude photochimique n'ont pas été retrouvées

lors de la fabrication du concentrateur test. Ceci pourra s'expliquer par l'effet mémoire de la résine qui se manifeste différemment entre le réseau de trous de diamètre constant et le concentrateur de diamètre variable. La meilleure solution semble être l'identification d'un couple (PL ; VB) pour chaque quadrant. L'approche de réalisation du concentrateur (design et fabrication) a été ainsi validée sur verre fin en utilisant la configuration standard du système d'écriture (transmission). Cependant, cette configuration n'est pas utilisable en présence d'un substrat épais. Ainsi, afin de réaliser le concentrateur fonctionnel, nous allons utiliser la configuration sandwich (cf. Fig. 3.6-c) qui consiste à mettre la résine étalée sur un substrat épais en contact avec le substrat de verre fin ($175 \mu m$). Cette étude sera présentée dans le paragraphe suivant.

Optimisation des dimensions du concentrateur (configuration sandwich) Afin de pouvoir fabriquer le concentrateur sur un substrat transparent dans l'IR, une étude visant à vérifier les dimensions des trous dans les conditions réelles d'écriture a été réalisée en utilisant la configuration sandwich. De façon à pouvoir utiliser directement les résultats de cette étude, la structure test correspond à 20 quadrants différents obtenus avec un gradient de puissance de l'intérieur vers l'extérieur (de 1 à 20 mW avec un pas de 1 mW). Le design de la structure test a été réalisé avec le logiciel « Matlab » (cf. Fig. 3.32).

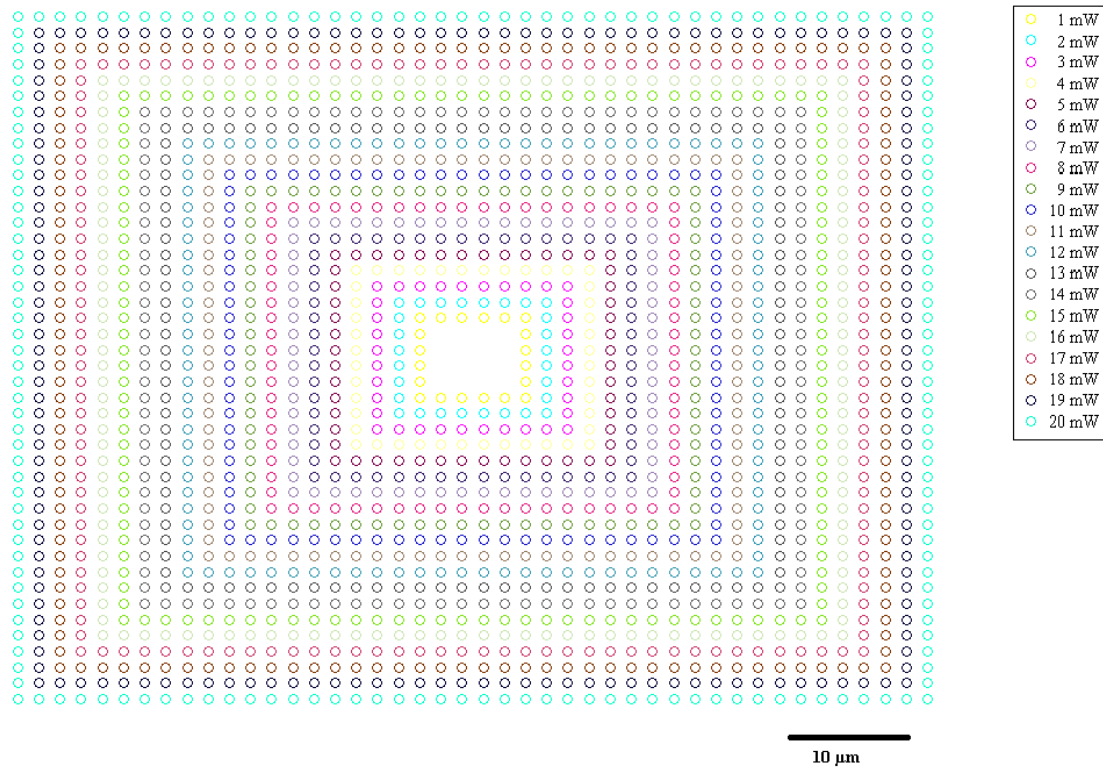


Figure 3.32. – Représentation schématique du design test visant à optimiser les dimensions du concentrateur fonctionnel. La design test correspond à une matrice de points dont les coordonnées (X,Y) correspondent à celle du concentrateur fonctionnel. Chaque quadrant sera structuré selon une PL définie. Chaque point correspond un déplacement verticale (Z) du faisceau de façon à traverser du bas vers le haut la couche de résine. L’amplitude de déplacement Z dépend de l’épaisseur de la résine.

Cette structure test a été réalisée en faisant varier la vitesse d’écriture de façon à identifier un couple de puissance/vitesse d’écriture pour chaque quadrant. Le diamètre moyen de trous dans chaque quadrant a été déterminé par MEB et tracé en fonction de la puissance et à différentes vitesses d’écriture (cf. Fig. 3.33-a). Ensuite, les mêmes structures ont été inversées en déposant une couche de 50 nm d’or par évaporation physique en phase vapeur suivie d’un lift-off (dissolution de la résine à l’aide de l’acétone pendant 24 heures

et élimination de la couche d'or sauf dans les trous) (cf. Fig. 3.34). L'objectif de cette inversion est de s'assurer que la structuration de la résine a eu lieu également dans la profondeur de la résine pour atteindre le substrat. Cette étude permet d'isoler une gamme de paramètres photoniques qui permettent d'obtenir une structuration homogène. Le diamètre moyen des disques d'or dans chaque quadrant a été déterminé par MEB et tracé en fonction de la puissance et à différentes vitesses d'écriture (cf. Fig. 3.33-b).

Mesures des diamètres de trous après lift-off

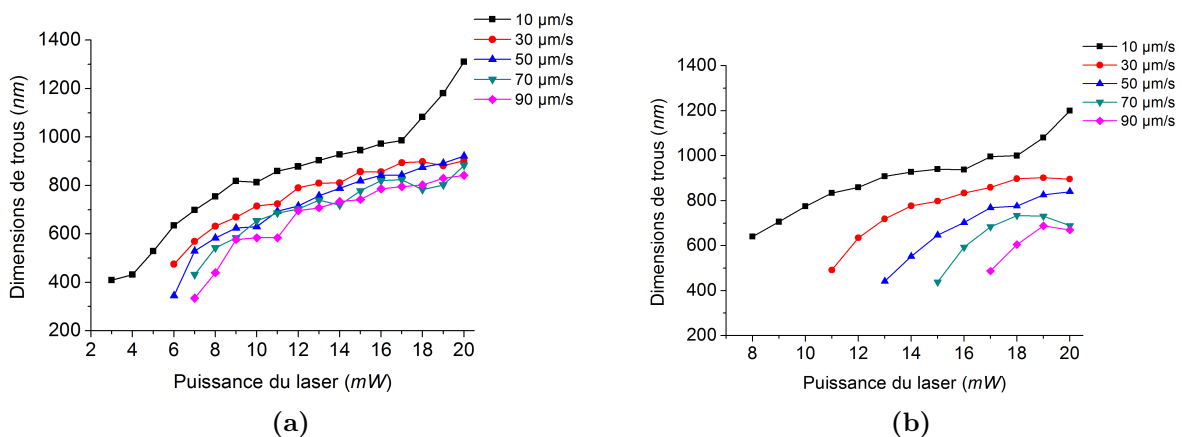


Figure 3.33. – (a) Courbe représentant le diamètre à la surface haute (en contact avec l'air) des cylindres obtenus dans la résine AZ9260 en utilisant la configuration sandwich (pour une structuration par réflexion), en fonction de la puissance du laser et à différentes vitesses d'écriture. (b) courbe représentant le diamètre de disques d'or obtenus après lift-off, en fonction de la puissance du laser et à différentes vitesses d'écriture. Le lift-off a été réalisé dans de l'acétone pendant 24 heures sur les mêmes structures analysées en a). L'épaisseur initiale du film structuré est de 4 μm .

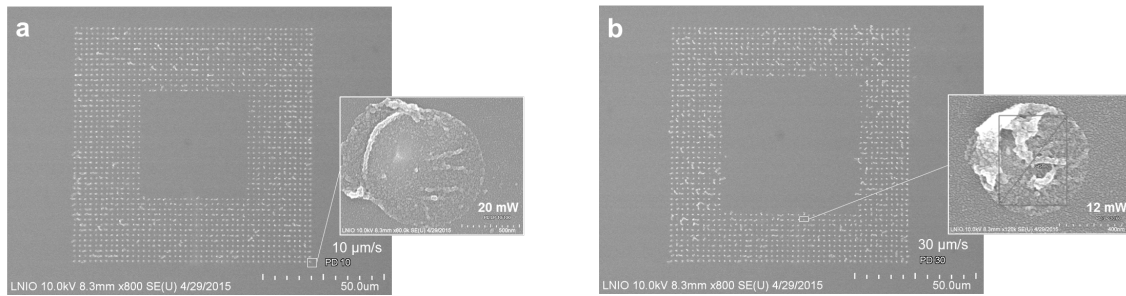


Figure 3.34. – Images MEB montrant deux exemples de concentrateurs tests inversés après évaporation d’une couche de 50 nm d’or suivie de lift-off dans l’acétone pendant 24 heures pour éliminer la résine. Les concentrateurs tests ont été réalisés dans la résine positive en utilisant le design de la Fig. 3.32. La puissance diminue de l’extérieur à l’intérieur (de 20 mW à 1 mW avec un pas de 1 mW). (a) vitesse d’écriture = $10\text{ }\mu\text{m/s}$; (b) vitesse d’écriture = $30\text{ }\mu\text{m/s}$. La durée de développement est de 60 secondes .

Avant d’aborder la question de l’homogénéité du cylindre obtenu en utilisant la configuration sandwich, il est important de noter la différence en termes de diamètre de trous entre les deux configurations d’écriture. En effet, en comparant à puissance et vitesse d’écriture constantes la courbe de la Fig. 3.29-b avec celle de la Fig. 3.33-a, nous pouvons remarquer que les trous sont nettement plus grands lorsque l’écriture se fait en transmission. Ceci s’explique par une légère déformation du faisceau dans la configuration sandwich due à la présence d’un gap d’air entre la résine et le substrat de verre fin (cf. Fig. 3.6-c) qui induit une délocalisation à l’interface et par conséquent une diminution de l’intensité par unité de surface. La comparaison entre les deux courbes de la Fig. 3.33 montre qu’il existe un décalage entre le diamètre mesuré à la surface du cylindre (en contact avec l’air) et celui mesuré au fond de ce dernier (en contact avec le substrat). Nous pouvons également remarquer qu’au-delà de $90\text{ }\mu\text{m/s}$ aucune structure n’a pu être inversée, ce qui voudrait dire qu’il y a toujours de la résine dans le fond des cylindres qui a été éliminée lors du lift-off. La fabrication a été réalisée par irradiation à deux photons par déplacement vertical du faisceau, ce qui nous laisse penser que la résine a reçu la même quantité d’énergie

du bas vers le haut. Le phénomène de dissociation serait donc homogène tout au long de l'épaisseur. Le décalage entre les deux courbes s'expliquerait donc par un développement inhomogène suivant Z. En particulier, l'action du développeur serait plus importante à la surface de la résine par rapport au fond du cylindre. Le phénomène de capillarité pourrait également intervenir pour favoriser une dissolution à vitesse décroissante du haut vers le bas. Cette hypothèse reste à confirmer en réalisant des observations MEB sur des substrats clivés de façon à voir le profil sur la totalité du cylindre. En conclusion, la réalisation de ces concentrateurs tests à différentes VB en utilisant un substrat épais qui a été irradié dans la configuration sandwich, nous a permis de nous disposer d'une série de couples puissance/vitesse qui correspondent à une large gamme de diamètres de cylindres. Cependant, nous pouvons remarquer que, quelle que soit la vitesse d'écriture et la puissance du laser, le diamètre maximum est de l'ordre de $1,3 \mu m$. Il nous sera donc très difficile de réaliser le concentrateur fonctionnel à $10 \mu m$ car le trou du 4^{ème} quadrant devrait être de l'ordre de $1,62 \mu m$. En revanche, les données disponibles devraient nous permettre de réaliser le concentrateur fonctionnel à $5,67 \mu m$. Le paragraphe suivant sera dédié à la fabrication des deux concentrateurs fonctionnels sur un substrat transparent dans l'IR.

Réalisation du concentrateur fonctionnel à $10 \mu m$ dans la résine AZ9260 sur un substrat transparent dans l'IR Pour fabriquer le concentrateur fonctionnel sur un substrat de BaF₂, le même design ayant servi à la réalisation du concentrateur test en Fig. 3.31 a été utilisé. L'écriture a eu lieu suivant la configuration sandwich. les paramètres photoniques (puissance et vitesse) ont été choisis à partir des données obtenues dans la Fig. 3.33-b. En particulier, un couple de puissance/vitesse a été identifié pour chaque quadrant du concentrateur.

Le concentrateur obtenu est montré dans la Fig. 3.35. La Tab. 3.6 montre les conditions de structuration, les dimensions visées des quatre quadrants du concentrateur, celles prévues par la courbe de la Fig. 3.33-b ainsi que celles obtenues après analyse de l'image MEB.

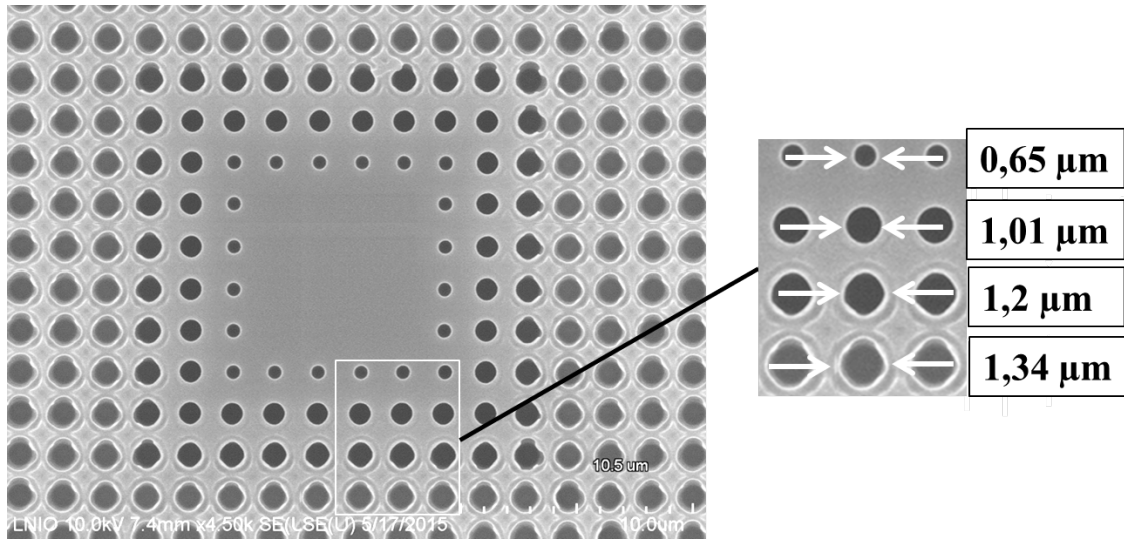


Figure 3.35. – Image MEB du concentrateur fonctionnel à $10 \mu m$ intégré dans une grille de $150 \times 150 \mu m^2$, réalisé dans la résine positive (épaisseur : $4 \mu m$) sur un substrat de BaF_2 pour un temps de réalisation de $1,5 heures$. Les paramètres photoniques ont été adapté pour chaque quadrant et sont donné dans la table ci-après.

Concentrateur fonctionnel à $10,5 \mu m$	Diamètres de trous théoriques (μm)	VB ($\mu m/s$)	PL (mW)	Diamètre de trous obtenus (μm)
1er quadrant	1,6	10	20	1,2
2ème quadrant	1,52	10	20	1,2
3ème quadrant	1,18	10	19	1,08
4ème quadrant	0,86	20	15	0,86

Table 3.6. – Conditions de réalisation du concentrateur fonctionnel à $10 \mu m$ et comparaison entre les dimensions théoriques et celles obtenues.

Bien que les trous du premier et du deuxième quadrant soient plus petits que les trous théoriques, un gradient de porosité a pu être obtenu. On peut remarquer que les trous ne sont pas parfaitement circulaires. Ceci pourrait s'expliquer par l'effet mémoire de la résine qui augmente avec la diminution de la période entre deux trous. Cependant, ce comportement n'a pas été observé régulièrement. Ceci nous laisse penser qu'un traitement thermique légèrement insuffisant pour cet échantillon aurait favorisé une mobilité plus importante au sein de la résine et par conséquent une diffusion plus rapide des espèces actives responsables de la dissociation des chaînes.

Réalisation du concentrateur fonctionnel à 5,67 μm dans la résine positive sur un substrat transparent dans l'IR La même approche a été utilisée pour réaliser le concentrateur fonctionnel à 5,67 μm . Le concentrateur obtenu est montré dans la Fig. 3.36. La période entre les trous est de 0,96 μm et les trous des quatre quadrants varient entre 0,46 et 0,86 μm (cf. Tab. 3.7). Le concentrateur a été réalisé en utilisant 4 couples différents de puissance/vitesse d'écriture. Les conditions sont récapitulées dans la Tab. 3.7 qui montre également une comparaison entre les dimensions souhaitées, celles prévues par la courbe de la Fig. 3.33-b et celles obtenues.

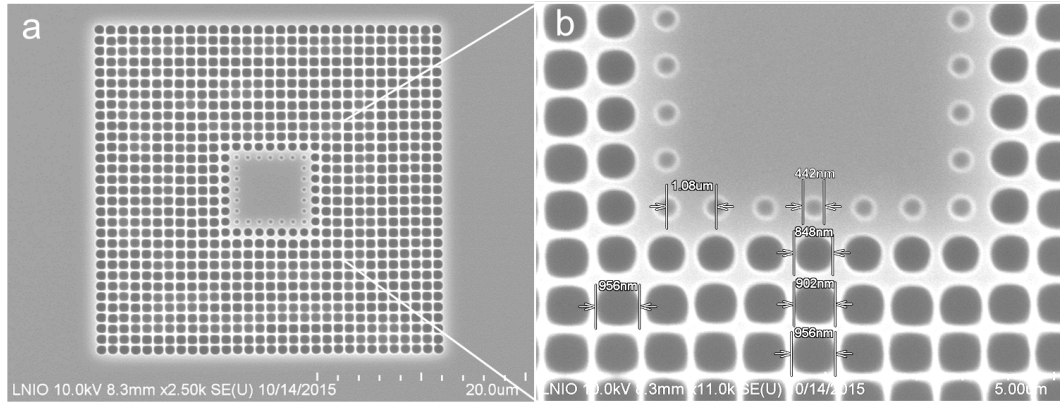


Figure 3.36. – Image MEB du concentrateur fonctionnel à $5,67 \mu\text{m}$ intégré dans une grille de $34 \times 34 \mu\text{m}^2$, réalisé dans la résine positive (d'épaisseur : $4 \mu\text{m}$) sur un substrat de BaF_2 pour une durée de 18 minutes . Les paramètres photoniques ont été adaptées pour chaque quadrant et sont données dans la table ci-après.

Concentrateur fonctionnel à $10,5 \mu\text{m}$	Diamètres de trous théoriques (μm)	VB ($\mu\text{m/s}$)	PL (mW)	Diamètre de trous obtenus (μm)
1er quadrant	0,86	20	15	0,86
2ème quadrant	0,82	50	18	0,83
3ème quadrant	0,64	50	15	0,65
4ème quadrant	0,46	20	9	0,44

Table 3.7. – Conditions de réalisation du concentrateur fonctionnel à $5,67 \mu\text{m}$ et comparaison entre les dimensions théoriques et celles obtenues.

L'image MEB du concentrateur montre une structure plutôt homogène. Les trous sont parfaitement résolus. Le diamètre du plus petit trou correspond bien au diamètre souhaité. Ceux du 1^{er} et du 2^{ème} quadrant sont décalés de 100 et 70 nm respectivement. Cependant un écart de 200 nm a été observé pour le 3^{ème} quadrant. Ainsi, le gradient prévu par les simulations n'a pas été parfaitement respecté. Une énergie légèrement plus faible pour le 3^{ème} quadrant aurait permis un meilleur gradient.

Conclusion L'approche de fabrication de microstructures en polymère à gradient d'indice a ainsi été validée pour la résine positive. En particulier, deux concentrateurs fonctionnels à 10 et $5,67\ \mu\text{m}$ ont été réalisés et seront testés dans le chapitre de Caractérisation infrarouge des micro-lentilles. Malgré l'étude photochimique que nous avons réalisée sur différentes structures tests fabriquées sur substrat épais pour s'approcher des conditions réelles de la structuration de la résine sur BaF_2 , les conditions photoniques identifiées devraient être affinées davantage afin d'aboutir à la microstructure recherchée. L'utilisation de substrats qui soient à la fois mince ($170\ \mu\text{m}$) et transparents dans l'IR serait souhaitable pour s'affranchir des multiples contraintes associées à l'utilisation de la configuration sandwich. Pour l'instant ce type de substrats n'est pas disponible commercialement.

3.4. Conclusion

Nous avons pu réaliser quatre concentrateurs différents qui sont conçus pour être fonctionnels dans le domaine de l'IR et plus précisément à deux longueurs d'ondes spécifiques : $5,67\ \mu\text{m}$ et $10,37\ \mu\text{m}$. Ces concentrateurs ont été fabriqués avec deux types de résines. La première est négative qui a été formulée en interne et dont la composition a été ajustée afin de permettre une haute résolution spatiale. En particulier, des motifs dont la largeur est de l'ordre de $55\ \text{nm}$ ont été obtenus avec cette résine. Une autre résine adaptée à la structuration 2D par photopolymérisation à un et deux photons a été formulée et développée également dans le cadre de cette thèse. Elle permet la fabrication de motifs dont la largeur est inférieure à $56\ \text{nm}$, avec une résolution latérale de l'ordre de $150\ \text{nm}$ soit $\lambda/5$, par photopolymérisation à deux photons ($\lambda = 780\ \text{nm}$). La structuration de cette résine aux échelles nanométriques ouvre la voie vers la fabrication de structures intégrées

sur Silicium grâce à la possibilité de l'utiliser en tant que masque de gravure. Elle peut ainsi être adaptée à la fabrication de métamatériaux intégrés dans le Si et fonctionnels dans le proche IR. En particulier, grâce à la grande résolution spatiale offerte par cette résine, il nous sera possible d'envisager une structuration à l'échelle de 150 nm , rendant ainsi possible la réalisation de concentrateurs fonctionnels autour de $2\ \mu\text{m}$.

La deuxième résine est positive et est disponible commercialement. Elle a été étudiée et adaptée dans le cadre de cette thèse pour la réalisation de concentrateurs à trous circulaires. Son avantage majeur est le temps de fabrication qui est de l'ordre de $1\text{h}30$ contrairement à la résine négative qui nécessite 6 heures pour l'écriture du concentrateur à trous carrés.

4. Caractérisation infrarouge des micro-lentilles

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats de caractérisation effectués sur nos structures de polymères, développées dans le but de focaliser la lumière dans le domaine infrarouge. Nous commençons par présenter les propriétés optiques des résines utilisées dans la fabrication des dispositifs. Nous cherchons ensuite à imager le plan de focalisation des micro-lentilles à l'aide d'un dispositif d'imagerie infrarouge comprenant deux lasers et une caméra infrarouge. Nous comparons enfin ces résultats aux simulations électromagnétiques pour discuter des performances atteintes.

4.1. Analyse préliminaire des résines utilisées

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés optiques des résines utilisées. Il s'agit en particulier de déterminer les domaines spectraux pour lesquels les résines présentent une transparence suffisante. Il s'agit ensuite de d'estimer assez précisément l'indice des résines pour pouvoir modéliser correctement le comportement des micro-lentilles.

Si les positions des pics d'absorption des polymères sont bien connues, les données issues de la littérature concernant les indices de ces matériaux sont assez peu fournies, et certaines

variations peuvent être observées au sein d'un même groupe de polymères suivant le fabricant. Dans le visible, l'absorption des polymères peut-être très faible pour des couches minces et on considère que l'indice peut varier de 1,3 (e.g. PTFE¹) à 1,65 (e.g. PEI²), la dispersion des polymères dans le visible est également comparable à celle des verres. Dans le domaine infrarouge, où se trouvent les transitions vibrationnelles, les valeurs d'indices dépendent fortement de la zone spectrale étudiée. Au voisinage de pics d'absorption, la transparence peut être très faible, même pour des épaisseurs microniques. En particulier, les polymères couramment utilisés en optique comme le PMMA³ et le PC⁴ ne sont pas considérés comme transparents dans les fenêtres (3-5 μm) et (8-12 μm). L'attrait des polymères pour le développement d'optiques infrarouges est néanmoins suffisamment fort⁵ pour que se développent, depuis quelques années, différentes approches pour palier ce problème. Nous pouvons mentionner par exemple le développement de polymères à base de soufre⁶. Mentionnons également les résines IR à base d'arsenic comme le "N-(4-Nethoxybenzyl)-(pyren-1-yl)amine" et les résines trisulfides As_2S_3 , qui permettent la réalisation de micro-structures avec la technique d'écriture laser directe [122, 123].

Pour estimer la transparence des résines infrarouge, une méthode relativement simple et efficace consiste à effectuer un spectre en transmission à travers une épaisseur connue de résine, à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (FTIR⁷). Nous rapportons ci-après les mesures de transmissions effectuées sur les résines utilisées.

1. PTFE: Polytétrafluoroéthylène

2. PEI: Polyétherimide

3. PMMA: Poly(méthacrylate de méthyle)

4. PC: Polycarbonate

5. Notamment pour des raisons de coûts, de flexibilité mécanique (déploiement sur des surfaces importantes), d'innocuité ou de résistance à l'eau (à la différence d'autres substrats IR comme NaCl, KBr).

6. Comme pour les verres de chalcogénures, l'idée est de remplacer des atomes léger comme l'hydrogène par des atomes plus lourds comme le soufre, de façon à décaler les fréquences de résonance aux faibles énergies.

7. FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy

4.1.1. Spectre de transmission FTIR

Les deux résines (négative et positive) que nous avons utilisées diffèrent par leur composition chimique et partant, possèdent différentes fenêtres de transparence dans l'infrarouge.

Spectre de la résine négative triacrylate (IPI10)

La composition de la résine développée au laboratoire, a été décrite dans le chapitre précédent (chapter 3). Une difficulté pour effectuer la mesure de transmission tient au fait que ce type de résine ne peut pas être déposé à la tournette⁸ afin d'obtenir un film d'épaisseur bien définie.

Pour obtenir une épaisseur connue, la résine a été enserrée entre deux lames de NaCl. L'espacement mesuré résultant est proche de $6\ \mu\text{m}$. La résine est alors illuminée avec une lampe UV intense pour une durée de 15 minutes pour être polymérisée. Le spectre de transmittance FTIR est montré dans la Fig. 4.1. L'expérience a été répétée pour des épaisseurs plus importantes (*e.g.* $60\ \mu\text{m}$) fournissant des résultats en bonne concordance compte tenu de l'incertitude sur la détermination des épaisseurs.

8. C'est à dire par dépôt centrifuge (Spin-coating).

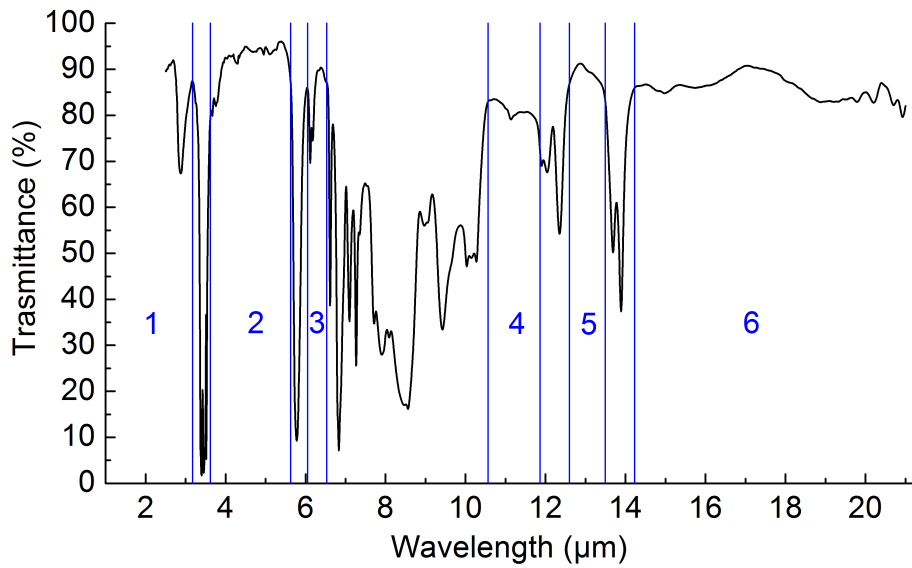


Figure 4.1. – Spectre de transmission de la résine IPI10 entre deux lames de NaCl pour une épaisseur de $6 \mu m$.

Sur le spectre de la Fig.4.1, nous pouvons identifier plusieurs zones de transparences (environ 6 zones) sur la plage allant 2 à $20 \mu m$. La première zone va du visible jusqu'à $3 \mu m$ environ. Les autres fenêtres sont approximativement données par les intervalles suivant: $[3,61-5,61 \mu m]$, $[6,0-6,5 \mu m]$, $[10,55-11,85 \mu m]$, $[12,58-13,48 \mu m]$ et une dernière, large, au dessus de $14,2 \mu m$.

Spectre de la résine positive (AZ9260)

La résine positive est déposée par spin-coating à une accélération de 3000 rpm/s et pour une vitesse de 2400 rpm afin d'obtenir une épaisseur de film de $10 \mu m$.

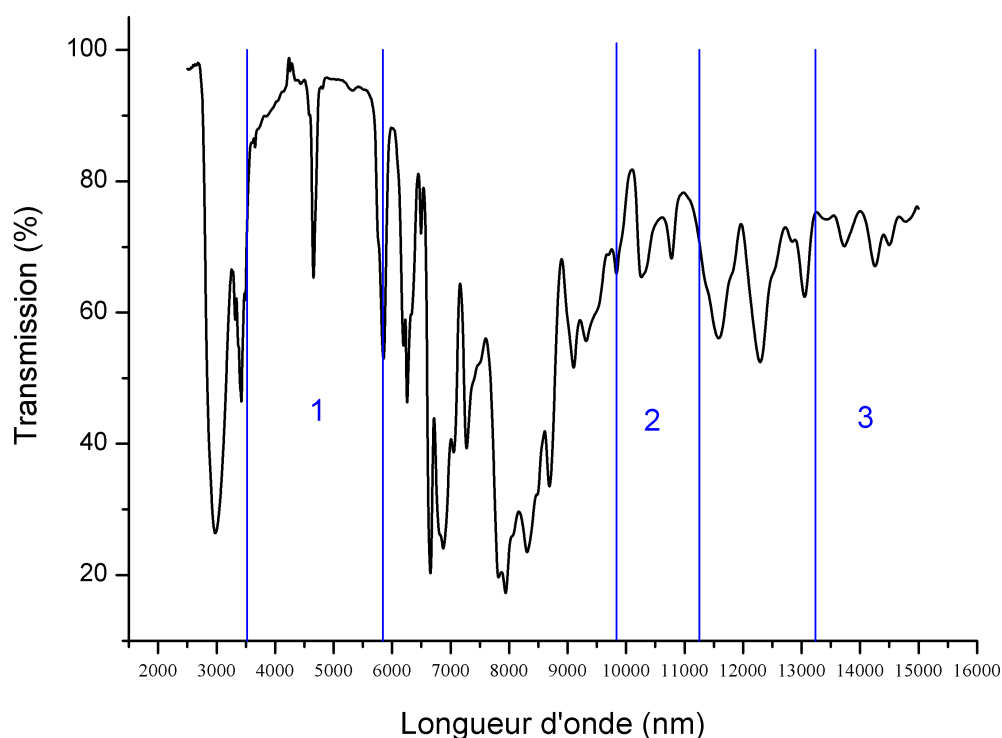


Figure 4.2. – Mesures FTIR représentant le spectre de transmission de la résine AZ9260 dans de domaine IR pour une épaisseur de $10\ \mu\text{m}$.

Sur la Fig. 4.2, nous remarquons qu'il existe deux zones de transparence situées entre $3,55$ et $5,8\ \mu\text{m}$; entre $9,8$ et $11,3\ \mu\text{m}$ et au dessus de $13,2\ \mu\text{m}$.

4.1.2. Indices de réfraction des résines

Mesures de l'indice de la résine négative (IPI10) Les deux résines (négative et positive) diffèrent par leur composition chimique et leur niveau de transparence dans l'infrarouge. Pour obtenir une information plus complète, nous avons recherché les indices de réfraction du bloc de résine polymérisé par une technique d'ellipsométrie spectro-

scopique⁹, dans le but de déterminer pour chaque longueur d'onde l'indice de réfraction maximale n_o (sans porosité).

Pour la résine polymère à base de PETA, le résultat est montré dans la Fig. 4.3. L'extraction des indices se fait par une méthode d'inversion longueur d'onde par longueur d'onde [124] sans chercher à modéliser les spectres avec un modèle, cette dernière approche s'étant révélée infructueuse.

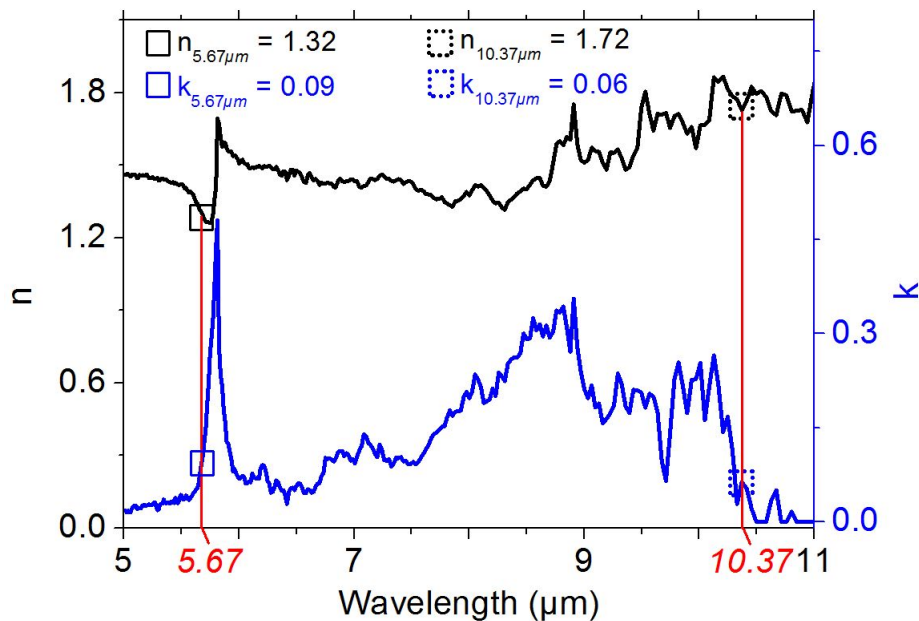


Figure 4.3. – Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction obtenues des mesures d'ellipsométrie dans l'IR.

Les mesures sont effectuées sur un film polymère déposé sur un substrat de silicium en utilisant un ellipsomètre à polariseur tournant associé à un FTIR. L'épaisseur du film est estimée dans un premier temps par des mesures ellipsométrique dans le champ spectral visible en utilisant un ellipsomètre modulé en phase (Horiba Jobin Yvon, UVISEL). Les

9. Pour la détermination des indices de réfraction par la technique d'ellipsométrie, les mesures ont été effectuées au laboratoire de Chimie et Physique, à l'Université de Lorraine, par S. Akil, Y. Battie, et A. En Naciri.

constantes optiques sont déduites des paramètres ellipsométriques $\tan \Psi$ et $\cos \Delta$ en considérant le système composé du film d'épaisseur connu déposé sur un substrat de silicium connu, à l'aide de la méthode d'inversion longueur d'onde par longueur d'onde mentionnée.

Les longueurs d'ondes opérationnelles près de 5,6 et 10,4 μm ont été choisies, compte tenu de la contrainte imposée par les sources laser disponibles au laboratoire. Pour ces longueurs d'onde, n_o est égal à 1,32 et 1,72 respectivement¹⁰. Les valeurs des indices imaginaires issues de cette technique sont égales à $k_{10,37} = 0,09$ pour $\lambda = 10,37 \mu m$ et $k_{5,67} = 0,06$ pour $\lambda = 5,67 \mu m$, ce qui est assez élevé mais acceptable si l'on considère la faible épaisseur des micro-concentrateurs.

Les fenêtres de transparences déterminées avec le FTIR, sont qualitativement comparées avec la transmittance calculée à partir des valeurs de l'indice d'extinction extrait avec la technique d'ellipsométrie spectroscopique. Les deux spectres déterminés avec le FTIR (courbe noire) et l'ellipsométrie (courbe rouge) sont montrés dans la Fig. 4.4.

10. Notons que la présence de franges d'interférence sur les spectres, visibles pour sur des couches de résines épaisses permettent confirmer, sur les plages de transparence, que l'indice réel varie raisonnablement dans une gamme d'indice entre 1.3 et 1.7.

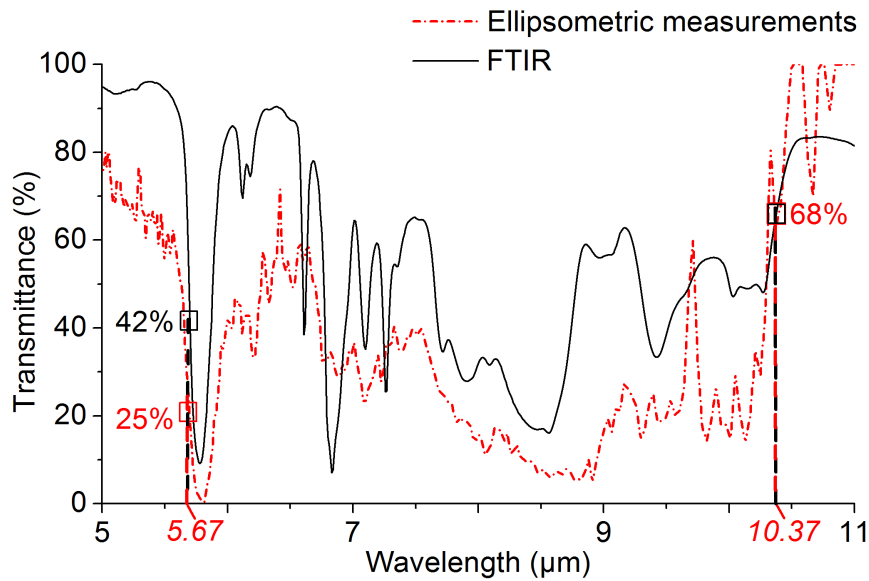
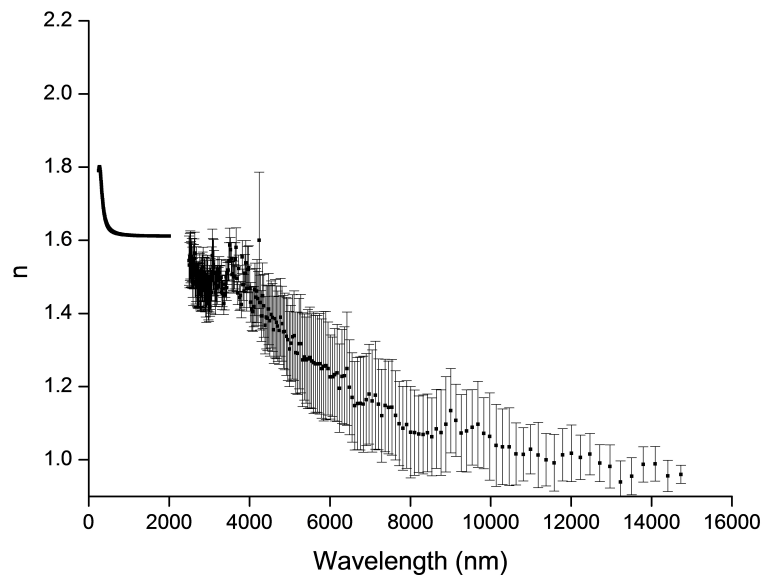
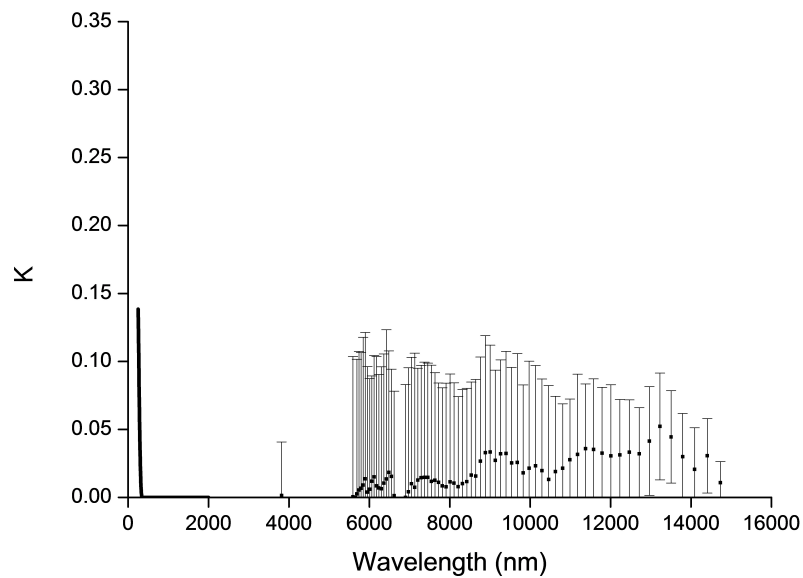


Figure 4.4. – Mesures par technique de FTIR et d'ellipsométrie réalisées sur un bloc de résine polymérisé ayant une épaisseur de $6 \mu m$. Les deux spectres nous permettent d'identifier les fenêtres de transparence dans le domaine IR. Les longueurs d'ondes choisies sont montrées en rouge.

Mesures de l'indice la résine positive (AZ9260) Les résultats obtenus pour cette résine ne sont pas aussi convaincants que pour la résine négative. Les indices extraits sont représentés sur la Fig. 4.5. Pour effectuer la mesure, l'épaisseur de la couche de résine déposée était de 260 nm.



(a)



(b)

Figure 4.5. – Indices (a) n et (b) k de la résine AZ9260 issues par la technique d'ellipsométrie infrarouge. Pour cette résine, les résultats ne concordent pas avec les spectres de transmission effectués précédemment.

L'indice réel trouvé passe d'une valeur de 1,35 à 5,67 μm à une valeur voisine de 1 autour de 10,5 μm . Pour un indice aussi proche de l'air, les valeurs sont particulièrement délicates à extraire et des mesures complémentaires seront entreprises prochainement pour lever des doutes sur la dispersion réelle du matériau. En particulier, les indices obtenus ne peuvent pas rendre compte du spectre de transmission mesuré précédemment.

4.1.3. Discussion sur les constantes optiques des résines

Les Fig. 4.1 et Fig. 4.2 représentent les mesures de transmission de nos résines négatives et positives. Il s'agit d'une mesure directe fournissant une indication claire concernant l'absorption des résines. Lors du mesure du spectre issu du FTIR, la résine était polymérisée avec une lampe UV et pas avec le système de polymérisation à deux photons. Nous constatons que l'absorbance est en moyenne globalement similaire pour les deux résines, avec des différences claires sur la position des pics d'absorption. Les mesures de transmission autour des deux longueurs d'ondes que nous utiliserons (5670 et 10370 nm), sont peu différentes.

Pour la résine négative (IPI10), la Fig. 4.4 montre des valeurs de transmittance similaires à 10370 nm , pour les deux techniques, et est égale à 68 % pour une épaisseur de 6 μm . Par contre, pour la transmittance à 5670 nm , les deux valeurs diffèrent selon les deux techniques. La transmittance est égale à 42% avec la mesure directe, et de 25% pour la valeur déterminée via l'indice. La mesure directe est naturellement privilégiée pour estimer l'absorption. Compte tenue que l'épaisseur du concentrateur fonctionnel à 5670 nm est plus faible et ainsi la transmittance est de 49%. L'absorption aux deux longueurs d'onde est donc comparable. En revanche les indices réels de la résine, mesurés par ellipsométrie aux deux longueurs d'onde diffèrent, ce qui implique a priori une focalisation moins intense

pour le concentrateur ayant l'indice le plus petit, c'est à dire à $5,67 \mu m$ ($1,32$ vs $1,72$).

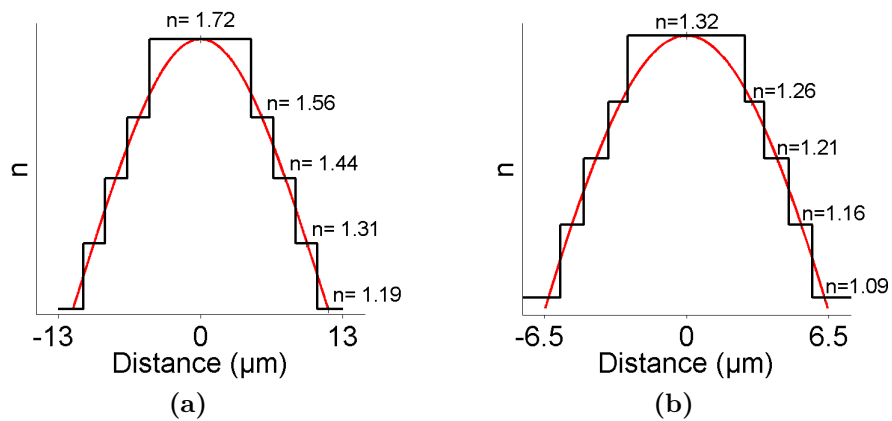
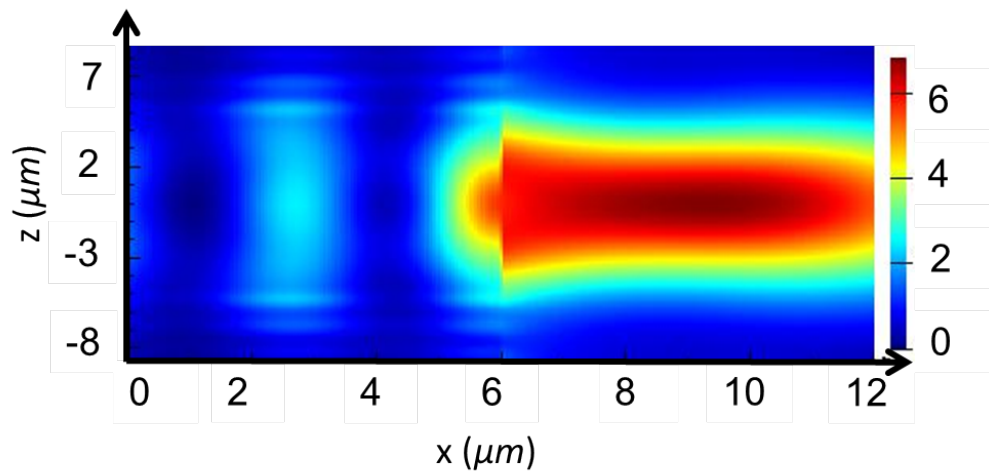
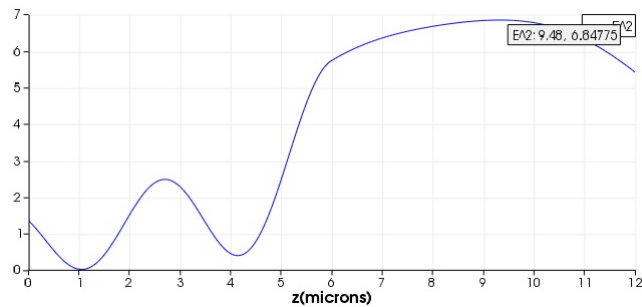


Figure 4.6. – Nouveau profil d'indice donné par la sécante hyperbolique (courbe rouge) et profil discrétisé d'après Maxwell-Garnett (escaliers noir) (a) pour le concentrateur fonctionnel à 10370 nm et (b) pour le concentrateur conçu à 5670 nm .



(a)



(b)

Figure 4.7. – Simulation 3D du concentrateur discrétisé ayant comme épaisseur $6 \mu m$ et une surface de $(18 \times 18) \mu m^2$ selon le nouveau profil d'indice pour un indice maximal $n=1,72$, et un indice aux bords $n=1,19$ (cf. Fig. 4.6-a). (a) Image et (b) profil du concentrateur 3D représentés suivant l'axe des x .

Les nouveaux profils d'indice correspondant aux indices mesurés sont présentés pour les deux concentrateurs des Fig. 4.6-a et b.

Pour les deux longueurs d'onde, l'indice de la résine mesuré est plus important pour la longueur d'onde de 10370 nm que pour 5670 nm (cf. Fig. 4.3), avec une différence de $0,4$

entre les deux indices. Cette différence influe sur la variation d'indice " Δn " à l'intérieur des deux concentrateurs conçus pour les deux les longueurs d'ondes. Ainsi, la variation d'indice calculée selon *Maxwell-Garnett* pour le concentrateur conçu à 10370 nm est de 0,53, alors que pour celui conçu à 5670 nm , la variation d'indice est de 0,23.

La Fig. 4.7 représente la simulation 3D du concentrateur effectué selon l'indice expérimentale de la résine à 10370 nm . L'image de la Fig. 4.7-a représente une coupe verticale du concentrateur selon l'axe des x. La Fig. 4.7-b représente le profil de densité d'énergie du concentrateur 3D, où le facteur d'exaltation est égal à 6,8 et la distance de travail est de $3,48 \mu\text{m}$ (distance de travail après l'interface concentrateur/air).

Résine positive AZ9260 Pour la résine positive et à partir des mesures d'ellipsométrie, l'indice de réfraction réel maximal pour la longueur d'onde de 5670 nm est proche de 1,35. A la longueur d'onde de 10370 nm , la partie réelle de l'indice de réfraction est proche de 1. A supposé que l'indice soit correct, une structuration dans ce matériau ne fournirait pas de gradient d'indice notable à cette longueur d'onde. La Fig. 4.8 montre la distribution de l'indice effectif, selon *Maxwell-Garnett* envisageable pour 5670 nm .

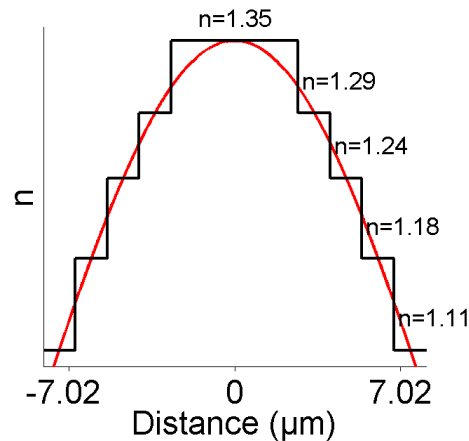


Figure 4.8. – Distribution supposée de l'indice effectif dans le concentrateur à trous cylindriques (réaliser avec la résine positive) à la longueur d'onde de 5670 nm .

4.2. Montage de caractérisation infrarouge

Pour observer les focalisations des micro-concentrateurs, un banc d'imagerie infrarouge a été monté au cours de cette thèse. L'idée de ce montage est aussi de permettre idéalement une estimation du facteur d'exaltation expérimentalement réalisé aux deux longueurs d'ondes disponibles (5670 nm et 10370 nm). L'échantillon est éclairé par un faisceau laser IR collimaté, et un jeu de deux lentilles permet l'observation du plan de l'échantillon sur une caméra sensible sur une grande gamme de longueur d'onde dans l'IR (2 et $16 \mu\text{m}$).

Le montage expérimental que nous avons réalisé pour effectuer ces caractérisations, est présenté sur la Fig.4.9. Les sources utilisées sont des sources QCL (notées 1 sur la figure), dont les caractéristiques sont détaillées dans la partie suivante. Un combineur de faisceaux (2) superpose le faisceau IR avec un faisceau d'alignement visible, issu d'une diode laser (3) également collimatée. Viens ensuite un polariseur (4) d'orientation réglable

4.2 Montage de caractérisation infrarouge

dont le rôle est ici d'atténuer plus ou moins l'intensité du faisceau IR, ceci afin de ne pas saturer ou endommager la caméra. Un diaphragme (5) ajustable en position et en ouverture est également mis dans le chemin du faisceau en amont de l'échantillon (6) pour pouvoir modifier les dimensions et la position de la zone éclairée. L'échantillon peut être déplacé dans le faisceau collimaté incident selon les trois directions de l'espace. Deux lentilles infrarouge (7) assurent un grandissement optique d'environ 4, correspondant au rapport des focales ($f_1 = 2,5 \text{ cm}$ et $f_2 = 10 \text{ cm}$). Une séparatrice (8) dirige une partie du rayonnement visible vers une CCD visible (9) tandis que le rayonnement infrarouge forme une image sur la caméra infrarouge (10).

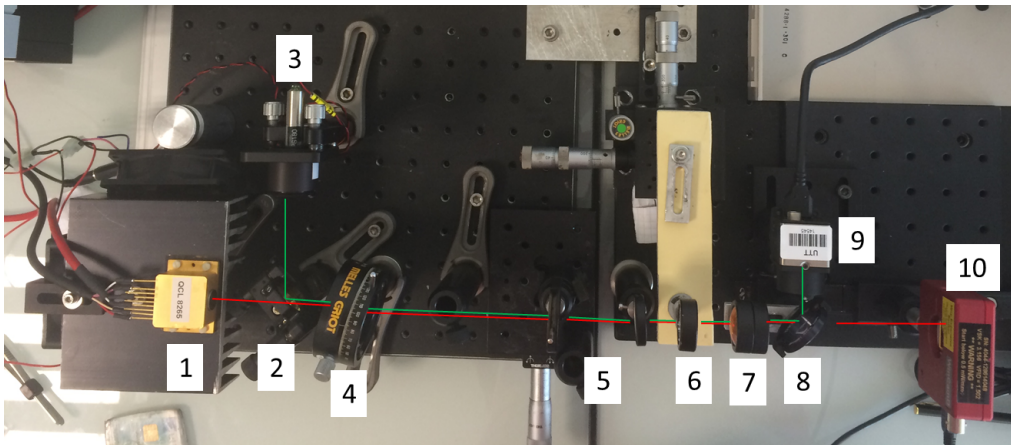


Figure 4.9. – Montage expérimental de caractérisation de microscopie infrarouge.

Les pixels de la caméra infrarouge ont une taille carrée de $17 \mu\text{m}$. Compte tenu du grandissement du dispositif, cela signifie que chaque pixel couvre une surface de $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ environ^{11, 12}.

11. Il n'est pas nécessaire d'aller en delà en augmentant le grandissement, puisque cette taille est déjà inférieure à la limite d'Abbe $1,22\lambda / (2ON)$ ou ON est l'ouverture numérique de la première lentille servant d'objectif.

12. O.N. = 0,45 (Ouverture numérique de la lentille asphérique infrarouge ayant la distance focale $f_1 = 2,5 \text{ cm}$).

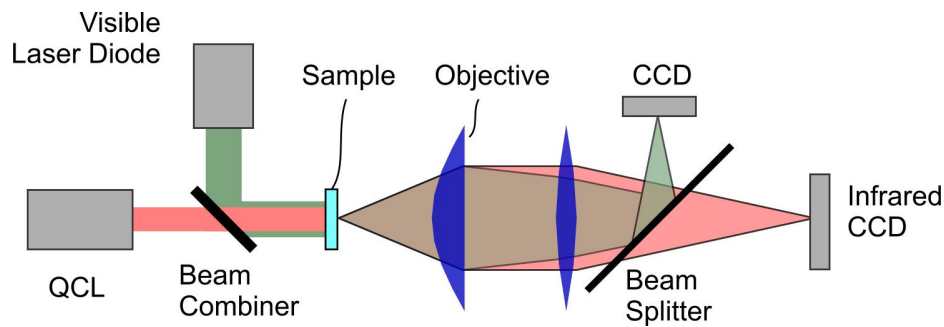


Figure 4.10. – Schéma du montage expérimental.

Un schéma simplifié du dispositif est montré sur la figure Fig. 4.10. Pour faire la mise au point et pour être sûr que l'image obtenue par la caméra CCD représente l'image au point focal de notre structure (c.à.d. l'image du plan immédiatement en sortie de la structure, compte tenu de la profondeur de champ des optiques), la CCD visible est préalablement conjuguée avec le même plan objet que la caméra IR. Ce réglage doit être effectué à nouveau pour tout changement de longueur d'onde significatif car les optiques réfractives utilisées sont chromatiques. Une fois ce réglage effectué, le système {lentilles/Séparatrice/CCDs} reste fixe. Nous pouvons alors nous focaliser sur la face de sortie de la structure en déplaçant l'échantillon dans l'axe du faisceau et en recherchant une image bien nette sur la CCD visible, ce qui est plus aisé, la résolution étant environ dix fois supérieure environ. Cette approche est possible tant que le substrat est transparent à la fois dans le visible et naturellement dans l'IR (substrats en NaCl, BaF₂ ou CaF₂...).

4.3. Caractérisation Infrarouge des micro-concentrateurs

Les résultats obtenus par caractérisation sont effectués sur trois échantillons mentionnés dans le troisième chapitre (chapter 3). Le premier échantillon, nommé ech. 1, est constitué d'un concentrateur conçu à une longueur d'onde de 10500 *nm*. Le deuxième échantillon, nommé ech. 2, est constitué de deux concentrateurs conçus pour une longueur d'onde de 5250 et 5500 *nm*. Ces structures sont réalisées avec la résine négative. Le troisième échantillon, nommé ech. 3, est constitué d'un concentrateur réalisé avec la résine positive conçu pour être fonctionnel à 5670 *nm*. Mais avant de caractériser ces trois échantillons, trois structures "tests" conçus pour 10500 *nm* ont été caractérisées à la longueur d'onde de 10370 *nm* afin de mettre en évidence le rôle du concentrateur à focaliser la lumière.

4.3.1. Concentrateurs à résine négative: Caractérisation à 10370 *nm*

Concentrateurs et blocs homogènes à résine négative: comparaison

Les Fig. 4.11(a-c) représentent les trois structures "tests" étudiées simultanément. Elles représentent respectivement :

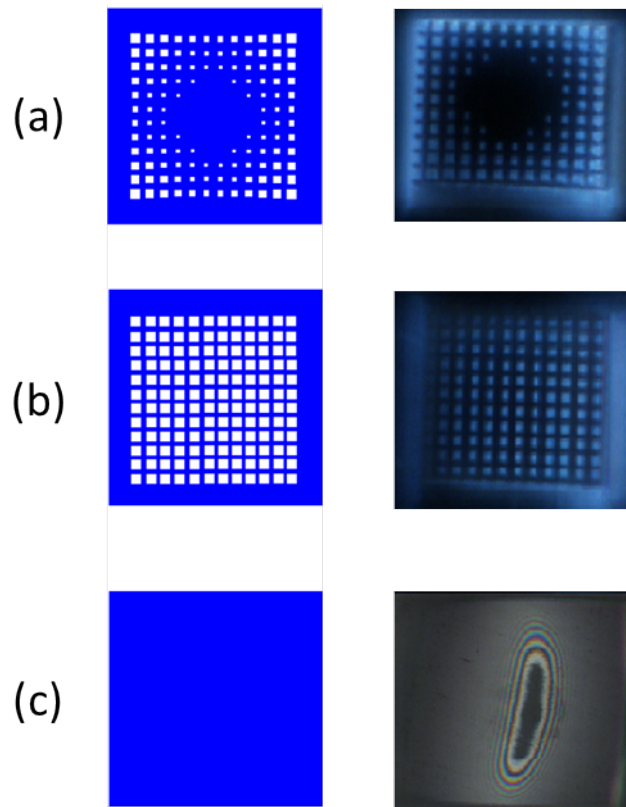


Figure 4.11. – Schémas (à gauche) et images optiques (à droite) des trois structures caractérisées à la longueur d’onde de 10370 nm . (a) Concentrateur polymère; (b) Grille; (c) Bloc polymère. Toutes les structures sont intégrées dans un bloc de polymère de $150\ \mu\text{m}^2$ de surface et de $6\ \mu\text{m}$ d’épaisseur.

- (a) Un concentrateur fonctionnel à une longueur d’onde de 10370 nm de taille $(18 \times 18)\ \mu\text{m}^2$, intégré dans un bloc de polymère de surface de $(150 \times 150)\ \mu\text{m}^2$, et d’épaisseur identique égale à $6\ \mu\text{m}$.
- (b) Une grille à trous carrés ($1,5\ \mu\text{m}$ de période), présentant un indice effectif similaire aux bords du concentrateur. Cette grille de même dimension que le concentrateur est également entourée d’un bloc de polymère identique au (a).
- (c) Le bloc de polymère seul, non structuré d’épaisseur de $6\ \mu\text{m}$.

Les structures sont réalisées en résine négative “IPI10” sur un substrat NaCl transparent

dans l'infrarouge. L'étude de ces trois structures vise à mettre en évidence la part du concentrateur sur l'éventuelle focalisation observée.

En effet, plusieurs facteurs peuvent expliquer un signal plus important au centre de la structure, sans forcément signifier l'existence de la focalisation attendue. En particulier, comme la résine absorbe, une zone structurée d'air peut potentiellement conduire à un champ transmis plus important. C'est pour vérifier ce point que la structure (b) a été réalisée. Cette structure est en effet plus ajourée et pourrait, selon cette idée, conduire à un signal transmis plus fort. Par ailleurs, les bords de la structure présentent une rupture d'indice air-polymère et diffracte nécessairement la lumière sur ses bords. Cette diffraction par les bords peut aussi conduire à un effet de focalisation dans l'axe de la lentille. C'est pour vérifier l'éventuel impact de cet effet de diffraction par les bords que la lentille (c) est réalisée.

Les images représentées sur les Fig. 4.12 à Fig. 4.14 représentent la caractérisation infrarouge des trois structures fabriquées pour une longueur d'onde de 10370 *nm*. Les images sont réalisées pour 3 positions axiales de l'échantillon pour obtenir (1) l'image d'un plan plus éloigné de la caméra que le plan de l'échantillon, (2) l'image au niveau du plan de l'échantillon, (3) l'image d'un plan dans l'air, pour une distance moins éloignée que le plan de l'échantillon.

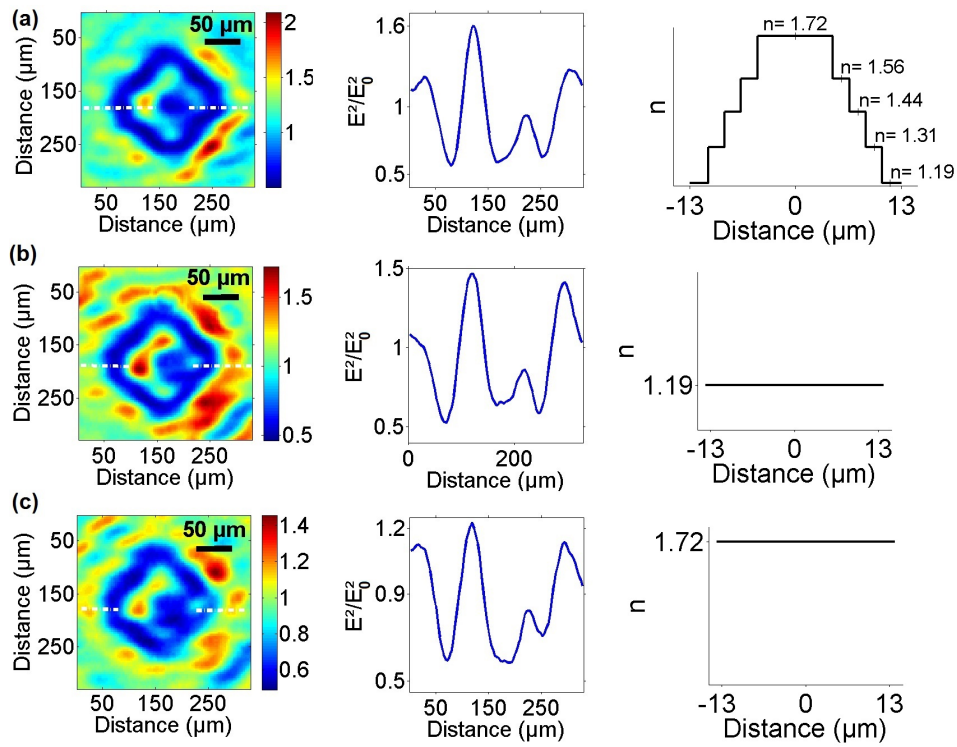


Figure 4.12. – Images hors focus ($+180 \mu\text{m}$), avec profils d'intensité et profils spatiaux d'indice, des trois structures à $\lambda = 10370 \text{ nm}$ pour: (a) Le concentrateur; (b) La grille; (c) Le bloc de polymère.

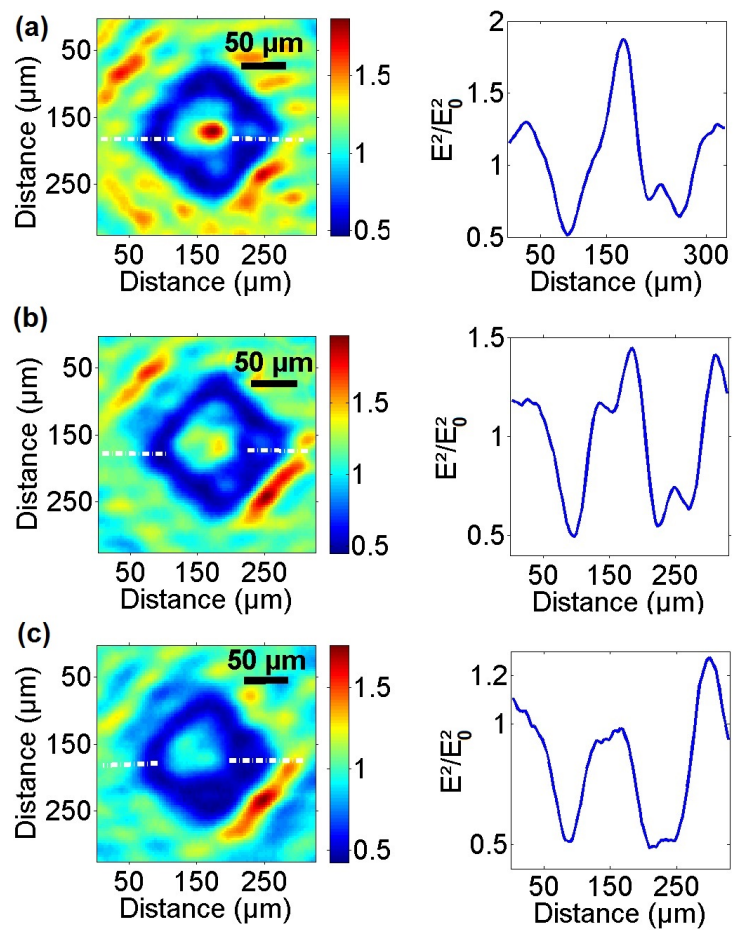


Figure 4.13. – Images “nettes” des structures et profils associés à $\lambda = 10370nm$ pour: (a) Le concentrateur; (b) La grille; (c) Le bloc de polymère.

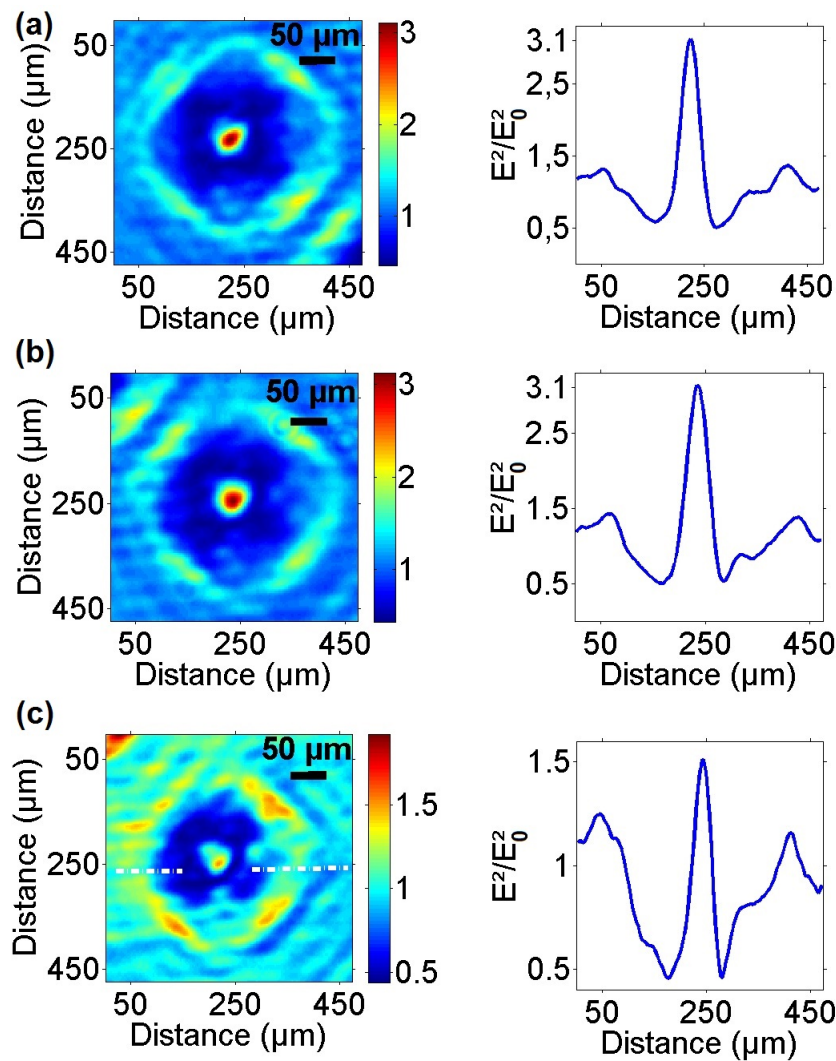


Figure 4.14. – Images hors focus ($-180 \mu m$) et profils des trois structures à $\lambda = 10370 \text{ nm}$ pour: (a) Le concentrateur; (b) La grille; (c) Le bloc de polymère; On observe dans les trois cas une focalisation associée à de la diffraction par les bords.

Sur l'ensemble des images le signal est globalement inférieur sur les parties polymères, qui absorbent (cf. Fig. 4.1), à 10370 nm existe une transmittance d'à peu près 67% pour une épaisseur de $6 \mu m$. Comparativement, la transmission paraît ainsi sensiblement supérieure sur les polymères structurés (a-b) ce qui est relativement attendu. Sur la figure Fig. 4.13, correspondant au plan de sortie de l'échantillon, on observe comparativement une focali-

sation plus importante au centre du micro-concentrateur. Sur la figure Fig. 4.14, on voit une focalisation importante pour les différentes structures mais dans des plans fortement éloignés du plan des structures, ces spots correspondent aux concentrations induites par la diffraction des bords des structures, ici principalement par les bords grilles/polymères. La structure diffractante de $150 \mu m$ (polymère-air) produit aussi des taches de diffraction mais à plus grandes distances.

Pour la Fig. 4.13, l'image représentant le concentrateur au point focal montre une focalisation de la lumière au centre de la structure (centre du concentrateur) avec un facteur d'exaltation de près de 2. Alors que pour la structure représentant la grille, l'intensité de la lumière transmise est proche de 1,5. Pour expliquer l'effet de focalisation de la grille, nous pouvons dire qu'il y a un effet de diffraction à l'intérieur de la structure qui provoque l'effet de focalisation. La tache diffuse lumineuse visible sur le bloc polymère est quand à elle sensiblement inférieure en intensité et est attribuée également à de la diffusion.

Concentrateur entouré d'air

Les résultats précédents ont mis en évidence un effet de focalisation mais paraissent perfectibles en termes de facteur d'exaltation si l'on considère les simulations effectuées. Un autre concentrateur assez similaire a donc été réalisé. La surface latérale est toujours de $(18 \times 18) \mu m^2$ et l'épaisseur de $6 \mu m$. Celui ci est cette fois intégré dans un bloc de polymère de $(150 \times 150) \mu m^2$ mais d'épaisseur $1 \mu m$ (pour repérer la structure). L'épaisseur moins importante doit permettre de faire visuellement ressortir le concentrateur sur les images (tache sombre). Les résultats obtenus pour cette seconde structure ont montré une exaltation nettement plus intense par rapport à celle montrée dans la partie précédente. La Fig. 4.15-a et Fig. 4.15-b montrent les mesures effectuées "focalisée" et hors focus.

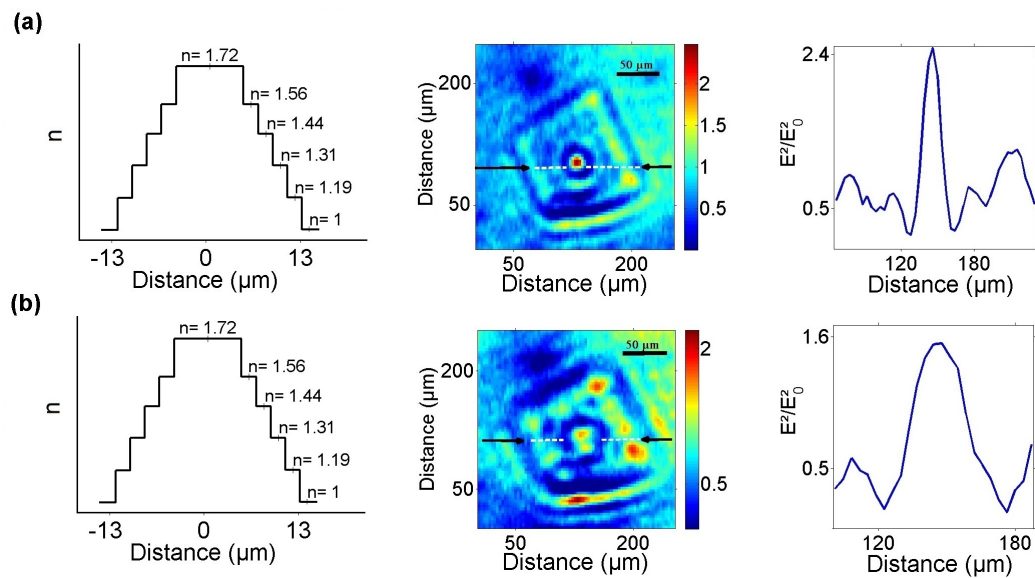


Figure 4.15. – Images à $\lambda = 10370 \text{ nm}$ du concentrateur à résine négative entouré d’air, et profil d’indice spatial (a) au point focal; (b) défocalisé.

La partie sombre au centre correspondant à la zone épaisse est bien visible (autours de la concentration), et attribuée à l’absorption du polymère (Le spectre FTIR montre une transmittance de 68 % à cette longueur d’onde, pour une épaisseur de $6 \mu\text{m}$ de polymère - cf. Fig. 4.1). En dépit du faible facteur de transmission, une augmentation de l’intensité d’un facteur de 2,5 est ici obtenue avec ce concentrateur (des simulations 2D et 3D seront présentées dans l’ “Validité des simulations 2D” afin de vérifier les résultats de caractérisations effectuées sur ce concentrateur fonctionnel à 10370 nm). Le facteur d’exaltation plus important peut être attribué au fait que l’air entourant la structure renforce le gradient d’indice.

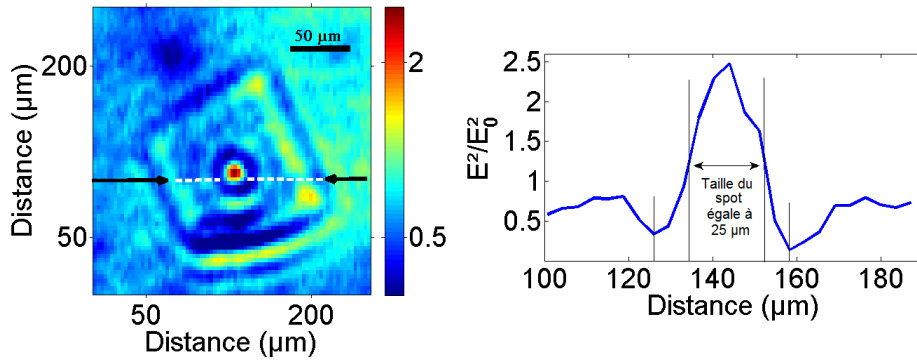


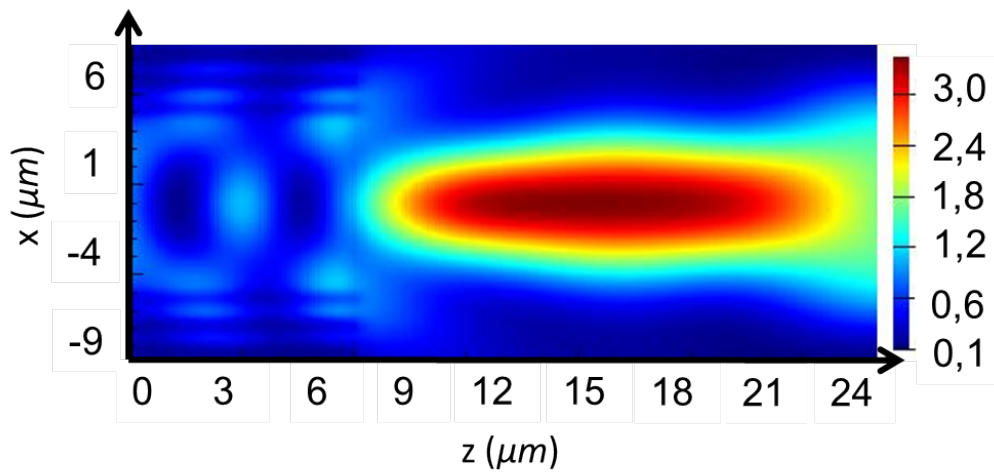
Figure 4.16. – Profil d'intensité du concentrateur fonctionnel à $\lambda = 10370 \text{ nm}$ excité avec une onde $\lambda = 10370 \text{ nm}$ obtenu lors de la focalisation (au point focal, taille de spot = 25000 nm).

La Fig. 4.16 représente plus précisément le profil de spot mesuré expérimentalement. La largeur à mi-hauteur donne une taille égale à $25 \mu\text{m}$. Cependant cette largeur mesurée correspond plutôt à un diamètre de spot maximal, car très proche de la limite de résolution optique de notre instrument. En effet, en terme de diamètre résoluble, la résolution du système est de :

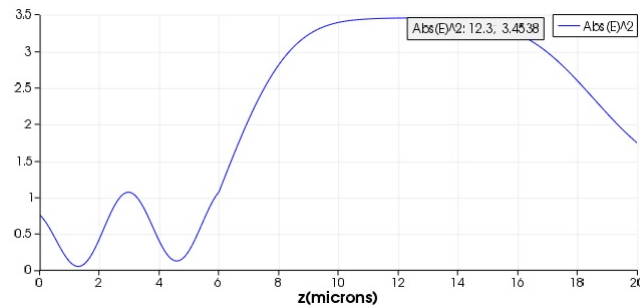
$$R\acute{e}s_{max} = 2 \times \frac{1,22 \times \lambda}{2 \times ON} \approx 28 \mu\text{m}$$

Cela signifie aussi qu'une partie de la lumière peut ne pas être collectée par notre système et que l'intensité de focalisation peut être supérieure.

Comparaison avec la simulation du concentrateur de dimensions $(18 \times 18 \times 6) \mu\text{m}^3$ d'indice $(n = 1,72 + 0,06i)$



(a)



(b)

Figure 4.17. – Simulation 3D du concentrateur discrétisé ayant comme épaisseur $6 \mu\text{m}$ et une surface de $(18 \times 18) \mu\text{m}^2$ selon le nouveau profil d'indice pour un indice maximal $n = 1,72$, et un indice imaginaire $k = 0,06$. (a) Image et (b) profil du concentrateur 3D représentés suivant l'axe des x .

La Fig. 4.17 représente la simulation 3D du concentrateur à 10370 nm , en prenant en compte l'indice imaginaire k égale à $0,1$. L'image de la Fig. 4.17-a représente une coupe verticale du concentrateur selon l'axe des x . La Fig. 4.17-b représente le profil de densité d'énergie du concentrateur 3D, où le facteur d'exaltation est égale à $3,45$ et la distance de

travail est de $6,3 \mu\text{m}$ (distance de travail après l'interface concentrateur/air). Le facteur d'exaltation du concentrateur de dimension $(18 \times 18) \mu\text{m}^2$ obtenu par simulation est de l'ordre de grandeur de celui obtenu expérimentalement.

4.3.2. Concentrateurs à résine négative : caractérisation à 5670 nm

Une série de caractérisation a été également faite à 5670 nm , longueur d'onde disponible où la résine négative possède un indice réel plus faible égale à 1,32 (cf. Fig. 4.4).

Deux échantillons sont considérés ci-après. Les mesures sont réalisées sur les Fig. 4.18 à Fig. 4.22.

Concentrateurs de faibles dimensions (épaisseur $z = 3 \mu\text{m}$)

Nous considérons un premier concentrateur à trous carrés fait avec la résine IPI10, de dimensions latérales $(9 \times 9) \mu\text{m}^2$ et d'épaisseur $3 \mu\text{m}$. Le concentrateur réalisé est intégré dans une grille de polymère ayant une surface latérale de $75 \mu\text{m}$. Les caractérisations sont effectuées pour différentes positions d'échantillon autour de la focalisation. Le degré de focalisation sur la face de sortie peut être estimé sur la série d'images visibles, à gauche de la figure.

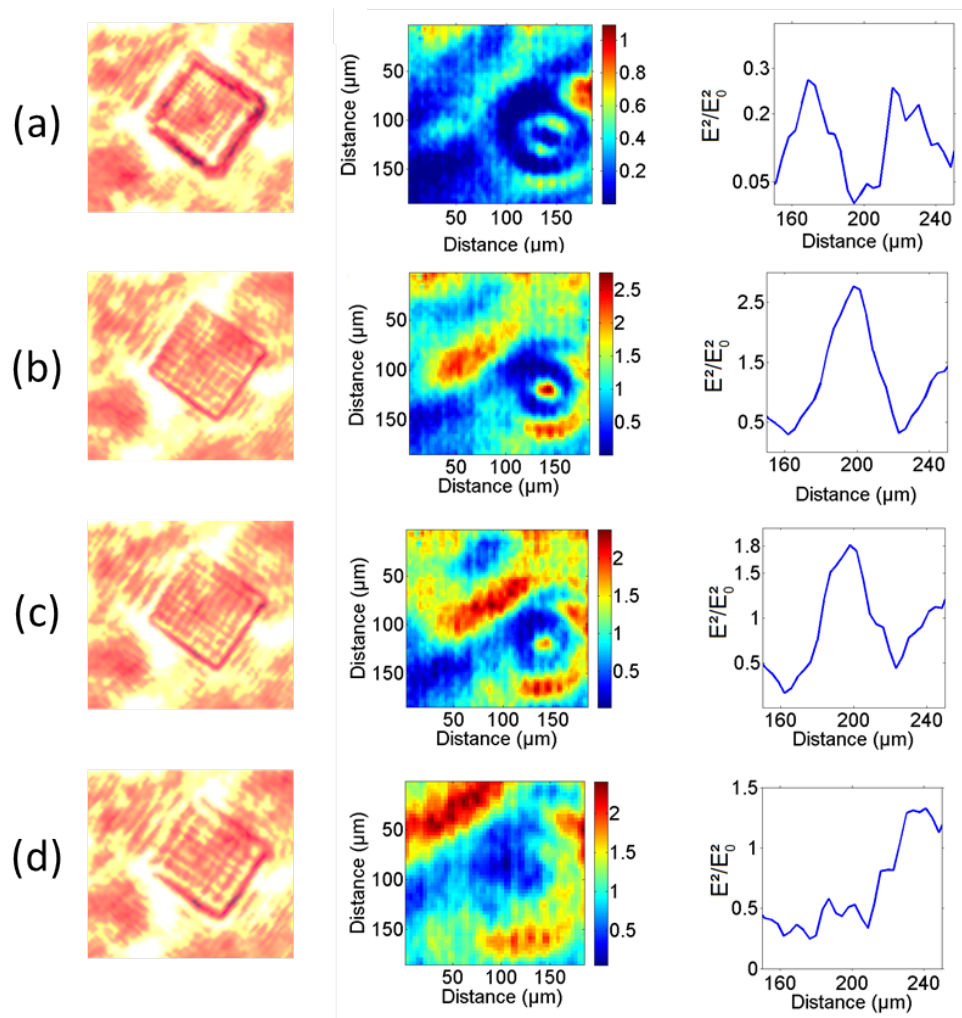


Figure 4.18. – Images (IR et visible) du concentrateur négatif ($9 \times 9 \times 3$) μm^2 caractérisé à $\lambda = 5670 \text{ nm}$ et profils IR correspondant pour différentes positions de focalisation: (a) Avant le plan de l'échantillon (i.e. côté substrat); (b) Surface nette; (c) Légèrement défocalisé (côté air); et (d) au delà (plus largement défocalisé).

Dans la Fig.4.18, on retrouve sur l'ensemble des figures une zone sombre autour des concentrateurs qui s'explique encore par la transmission modérée du polymère (cf. Fig. 4.1, indiquant une transmission de 42%).

La Fig. 4.18-b met en évidence l'augmentation de l'intensité, ainsi qu'une focalisation de la lumière. Le profil d'intensité à cette position montre un facteur d'exaltation proche de

2,5. A partir de cette position, la focalisation diminue et devient de plus en plus faible à mesure que nous nous éloignons de la position de convergence. Les images et les profils d'intensité montrant la diminution de cette intensité pour des positions plus éloignées sont représentées par les Fig. 4.18-c et d.

Concentrateurs à la résine négative

Dans cette partie, nous représentons un deuxième concentrateur de dimensions latérales $(11 \times 11) \mu m^2$ et d'épaisseur de $3 \mu m$, c'est à dire peu différent du précédent. De même, ce concentrateur est caractérisé à la longueur d'onde $5670 nm$. Les mesures montrent une focalisation en niveau de la surface (cf. Fig. 4.19-a), à une distance plus grande, nous observons essentiellement l'absorption liée au polymère (cf. Fig. 4.19-b). Le profil d'intensité à la position de convergence montre un facteur d'exaltation proche de 1,6 (Fig. 4.19-a).

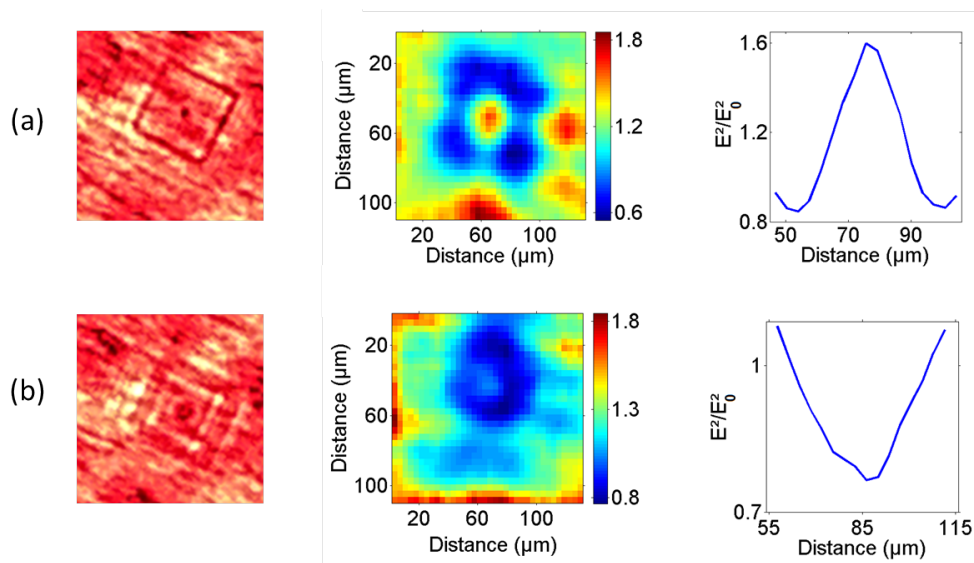


Figure 4.19. – Prises de vue de l'image (IR et visible) et du profil sur la face de sortie du concentrateur à trous carrés de dimensions $(11 \times 11) \mu m^2$ (de l'éch.2) excité avec une onde $\lambda = 5670 nm$ pour différentes positions de convergence. (a) A la position de convergence; (b) Lors de la défocalisation.

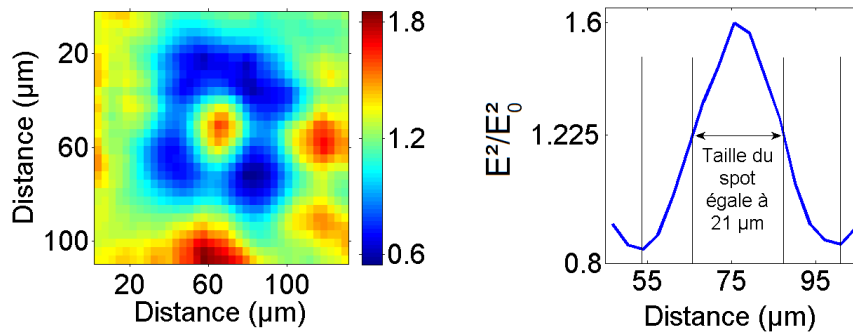


Figure 4.20. – Profil d'intensité du concentrateur de dimensions de $(11 \times 11) \mu\text{m}^2$ caractérisé avec une onde $\lambda = 5670 \text{ nm}$, au point de focalisation.

Comparaison avec un concentrateur de plus grande dimensions (épaisseur : 6 μm)

Sur le même éch.2, nous avons structuré un concentrateur tout polymère de dimensions latérales de $(18 \times 18) \mu\text{m}^2$ intégré dans une grille de surface latérale égale à $(150 \times 150) \mu\text{m}^2$ pour une épaisseur de 6 μm . Les mesures effectuées sur ce concentrateur avec la longueur d'onde de 5670 nm sont prises pour différentes positions (focalisé sur la surface, et hors focus) et sont montrées dans les Fig. 4.21-a et b avec les profils d'intensité passant par le centre du concentrateur.

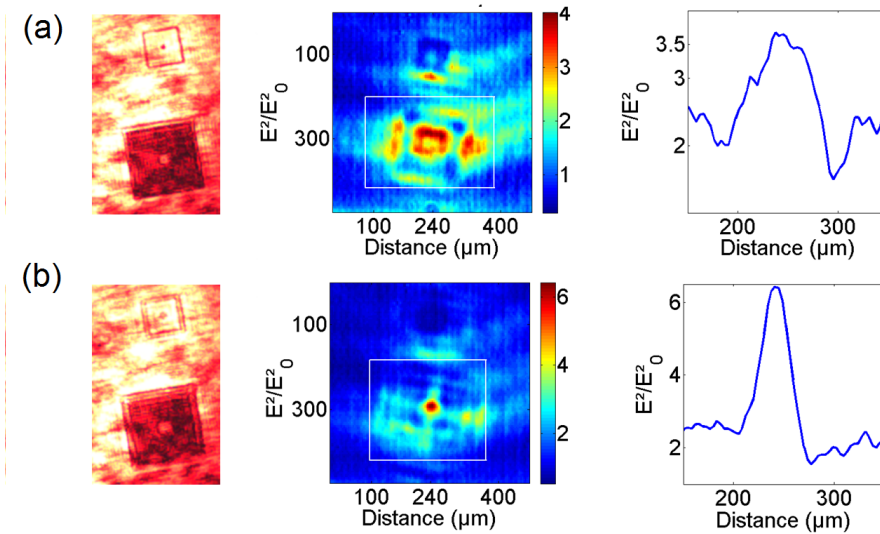


Figure 4.21. – Prises de vue de l’image et du profil sur la face de sortie du concentrateur à trous carrés (de l’échantillon 2) en dessous, excité avec $\lambda = 5670 \text{ nm}$ pour différentes positions de convergence. (a) A la position de convergence; (b) Après la position de convergence.

Au point focal, lorsque la surface est nette, les images prises par la CCD IR (à 5670 nm) font apparaître les bords des concentrateurs et de la grille, et une légère exaltation en leur centre (Cf. Fig. 4.21-a). En se défocalisant nettement, nous pouvons remarquer une focalisation au centre de la grille (dans la zone centrale du concentrateur) du grand concentrateur. La distance de travail pour de grand concentrateur est en effet nettement plus importante. Dans ce cas, le profil d’intensité à cette position montre une focalisation d’un facteur d’exaltation de 6. Ce résultat tendrait à montrer que plus la longueur d’onde est petite vis à vis de la structure, plus la focalisation est intense (et plus la distance focale du concentrateur est grande), ce qui est attendu.

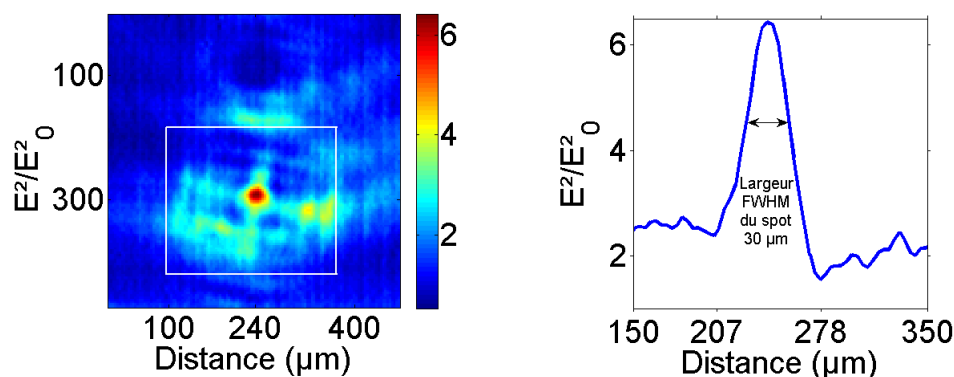


Figure 4.22. – Profil d’intensité du concentrateur large (18×18) μm^2 excité avec une onde $\lambda = 5670 nm$, au maximum de focalisation (hors focus de l’ordre de $\sim 200 \mu m$, taille de spot = $30 \mu m$).

La largeur à mi-hauteur du spot obtenu, est égale à une valeur de $30 \mu m$ environ. Des mesures complémentaires devront être entreprises pour s’assurer que la diffraction par les bords des structures (concentrateur, grilles) ne sont pas la cause principale de cette focalisation importante, compte tenu de l’importante distance de travail (de l’ordre de $200 \mu m$).

4.3.3. Caractérisation d’un concentrateur à résine positive

Pour la résine positive, des mesures ont également été effectuées afin de vérifier l’effet de focalisation du concentrateur structuré. Dans ce cas, il n’y a pas de zone sombre visible puisque la résine est présente sur tout l’échantillon. De ce fait l’estimation du facteur d’exaltation est un peu trompeuse sur les images, car l’effet de l’absorption est occulté.

Deux concentrateurs ont été réalisés avec cette résine ayant des dimensions de $(21, 36 \times 21, 36 \times 4) \mu m^3$ et $(12, 2 \times 12, 2 \times 4) \mu m^3$, afin d’effectuer les mesures pour les deux longueurs d’ondes $10370 nm$ et $5670 nm$ respectivement. Le concentrateur de grandes dimensions, excité à $\lambda = 10370 nm$ n’a pas pu être détecté par la caméra CCD IR, ce qui renforce

l'hypothèse d'un indice faible (proche de 1) pour cette longueur d'onde. Par contre, la détection du concentrateur de petite taille conçu pour $\lambda = 5670 \text{ nm}$ était possible, du à l'indice de 1,3 de la résine à cette longueur d'onde. Les mesures montrent une exaltation d'intensité d'un facteur 2, mesuré en prenant comme référence le signal au travers de la résine sans concentrateur. Les images a et b de la Fig. 4.23 montrent les mesures effectuées sur un concentrateur fabriqué sur la résine positive fonctionnel à une longueur d'onde de 5670 nm .

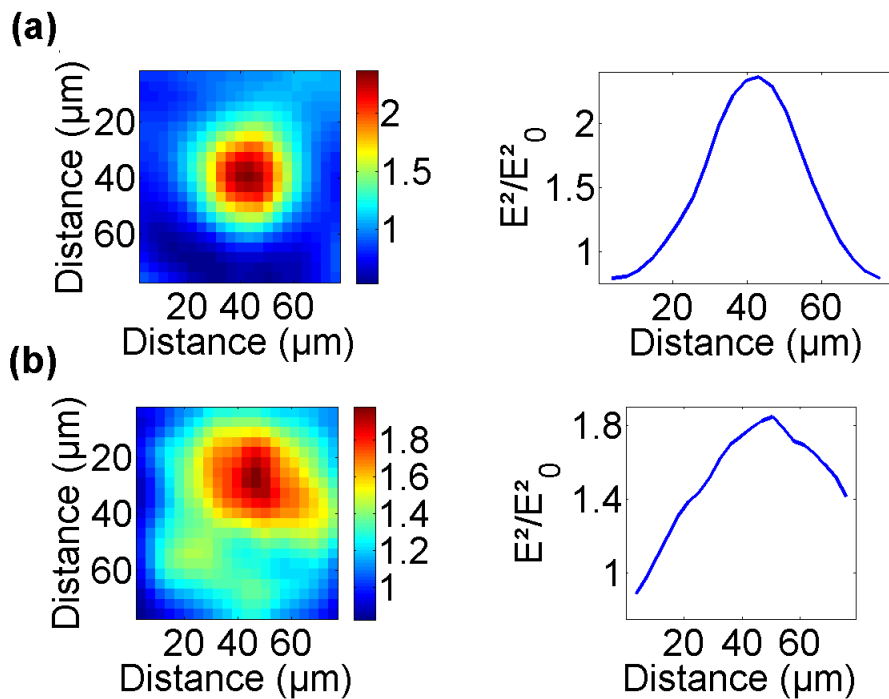


Figure 4.23. – Prises de vue de l'image et du profil sur la face de sortie du concentrateur à trous circulaires (de l'échantillon 3) excité avec une onde $\lambda=5670 \text{ nm}$ pour différentes positions. (a) A la position de convergence; (b) Après la position de convergence.

La largeur à mi-hauteur du spot obtenu, lors de la focalisation est de $30 \mu\text{m}$, ce qui est assez nettement supérieure à la limite de résolution du microscope à cette longueur

d'onde. Aurement dit, on pourrait s'attendre à une meilleure focalisation. Outre l'indice assez faible de la résine, cette grande largeur de spot peut être du à un gradient d'indice vertical non souhaité provoqué par un gradient dans le diamètre des trous obtenus après développement. Cet effet réduirait notablement l'épaisseur effective du concentrateur. Ces deux effets participent vraisemblablement à la taille de spot assez importante observée.

4.4. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les mesures expérimentales des indices de réfraction de nos résines, négative et positive, utilisées pour la structuration de micro-lentilles fonctionnelles dans le domaine IR, par deux techniques : FTIR et ellipsométrie. La résine négative utilisée possède un indice de réfraction important égale à 1,72 pour la longueur d'onde de 10370 *nm* et un indice plus faible, égale à 1,32, pour la longueur d'onde de 5670 *nm*. Cette résine, par contre, présente une absorption élevée autour de ces deux longueurs d'ondes. La résine positive, est une résine commerciale dont on a pu également essayer de déterminer la dispersion d'indice dans l'IR. Les valeurs obtenues pour cette résine sont pour le moment moins probantes. Autour de 10370 *nm*, un indice proche de 1 est obtenu, ce qui rend presque inopérante toute structure réalisée pour focaliser la lumière à cette longueur d'onde. Par contre, cette résine possède un indice de 1,35 pour la longueur d'onde de 5670 *nm*. D'après les mesures de FTIR et d'ellipsométrie, l'absorption de cette résine est moins importante que celle de la résine négative.

Les mesures effectuées sur les structures réalisées avec les deux types de résine, positive et négative, aux longueurs d'ondes de 10370 *nm* et de 5670 *nm* montrent des focalisations qui corroborent qualitativement les simulations effectuées pour les indices de résine mesurés (cf. Tab. 4.1). La résine négative présente un indice élevée autour de la longueur d'onde

4.4 Conclusion

de 10370 nm, où nous avons pu obtenir, avec le concentrateur de dimensions latéral de $(150 \times 150) \mu m^2$ et une épaisseur de 6 μm un facteur d'exaltation de 2,5 malgré l'absorption importante de ce polymère à cette longueur d'onde. Par ailleurs, à une longueur d'onde de 5670 nm, le concentrateur réalisé avec cette résine ayant comme dimensions $(75 \times 75) \mu m^2$ et une épaisseur de 3 μm présente une exaltation d'intensité moins importante, égale à 1,6, due à la grande absorption de la résine à cette longueur d'onde, ainsi qu'à l'indice de réfraction à la longueur d'onde de 5670 nm qui est beaucoup moins important que celui à 10370 nm.

Type	Dimensions $(x, y, h)(\mu m)$	$\lambda (\mu m)$ Laser	Indice @ λ	Spot (μm), FE	Simu: Spot, FE
Négative	$9 \times 9 \times 3$ $11 \times 11 \times 3$	5,67	1,32	24 μm FE=2,5	1,9 μm 2,7
				21 μm ' FE = 1,6	1,8 μm ' 3,1
<i>Négative (Large)</i>	$18 \times 18 \times 6$	5,67 10,37	1,32 1,72	30 μm FE=6	6 μm ' FE _{3D} = 6,85
				25 μm ' FE = 2,5	
Positive	$12,2 \times 12,2 \times 4$ $21,3 \times 21,3 \times 4$	5,67 10,37	1,35 ~ 1	30 (μm), FE = 1,8	1,95 μm , FE = 3,1
				<i>invisible</i>	<i>sans effet</i>

Table 4.1. – Récapitulatif des mesures effectuées pour les concentrateurs à résine positive et négative. FE indique le facteur d'exaltation.

Les structures réalisées avec la résine positive présentent un indice égal à 1 dans la gamme de la longueur d'onde de 10370 nm, ce qui rendait la détection des structures impossible à cette longueur d'onde. Par contre la résine positive, présente un indice de réfraction important à la longueur d'onde de 5670 nm. Ainsi, le concentrateur réalisé avec la résine positive a présenté un facteur d'exaltation de 2, mais avec une taille de spot plus large qu'attendue due au gradient d'indice vertical dans les trous obtenu après développement de la résine.

Conclusion Générale et Perspectives

Dans le cadre de cette thèse, nous avons conçu, simulé, et fabriqué des structures de concentrateurs IR fonctionnels de dimensions comparables à la longueur d'onde. Les structures ont été caractérisées à deux longueurs d'ondes autour de 10,4 et 5,6 μm . La règle générale de conception a été décrite afin de fabriquer ces lentilles à gradient d'indice à base de métamatériau air-polymère. Les structures ont été fabriquées en trois dimensions avec un système d'écriture laser directe utilisant la technique d'absorption à deux photons, avec un polymère triacrylate fait maison de très haute résolution, d'une part et avec une résine positive commerciale d'autre part. Les résultats expérimentaux obtenus avec la résine négative, montrent une focalisation substantielle de la lumière à travers les micro-concentrateurs (de taille $\sim (1,71 \lambda)^2 \times 0,6 \lambda$) et une augmentation de l'intensité maximale d'un facteur de 2,5 pour le concentrateur opérationnel à 10,37 μm , par rapport à la simulation 3D de cette structure qui donne un facteur de 6,84. Une focalisation moins importante est obtenue pour le concentrateur ayant une largeur plus petite, en raison d'un plus petit contraste d'indice de réfraction et de l'absorption résiduelle du polymère utilisé.

Dans le premier chapitre (Introduction aux métamatériaux et aux micro-lentilles) de ce manuscrit, nous avons présenté le contexte général relatif aux métamatériaux et aux

lentilles GRIN. Nous avons revu brièvement quelques réalisations importantes de MM aux basses fréquences ainsi que des réalisations plus récentes dans les domaines IR/NIR/Vis. Quelques généralités liées aux lentilles à gradient d'indice et aux méthodes conventionnelles de fabrication sont succinctement évoquées, ceci pour positionner la spécificité de notre approche en terme de conception et de technique de fabrication.

Dans le deuxième chapitre (Design et simulation), nous avons introduit le design du concentrateur adopté pour nos structures. Celui-ci est basé sur la réalisation d'une structure polymère, composée de porosités d'air, afin de créer un gradient d'indice effectif suivant une distribution radiale de type sécante hyperbolique. Une étude numérique permet d'évaluer les facteurs d'exhalation théoriques accessibles par cette approche pour des concentrateurs de taille comparable à celle de la longueur d'onde dans l'infrarouge moyen. La discrétisation du concentrateur a été réalisée en utilisant la théorie du milieu effectif de Maxwell-Garnett. Deux type de designs sont présenté en vue d'une fabrication à l'aide d'une résine positive et d'une résine négative.

Pour les paramètres choisis, ces simulations électromagnétiques montrent sans ambiguïté un effet de focalisation dans le voisinage immédiat du micro-concentrateur.

La fabrication des concentrateurs est présentée dans le troisième chapitre (Structuration par lithographie 3D). Les structures sont réalisées par un système d'écriture directe par un laser femtoseconde (FsDLW). Celui-ci permet la polymérisation à deux photons de différents photo-polymères. Nous nous concentrons sur deux types de photo-polymères consistant en une résine positive commerciale et une résine négative de type PETA, développée au laboratoire. Une étude est en particulier menée pour déterminer la résolution spatiale optimum accessible en termes de largeur de ligne d'écriture, en fonction de la puissance du laser incident et de la vitesse d'écriture.

Le quatrième chapitre (Caractérisation infrarouge des micro-lentilles) présente la caractérisation infrarouge des structures et constitue l'aboutissement de ce travail. Les indices des résines sont précisés, en particulier pour la résine négative qui fournit la meilleure focalisation. Les structures éclairées par deux lasers infrarouges sont ensuite imagées à l'aide d'un microscope IR monté au cours de cette thèse, afin d'observer la focalisation des structures. Les images sont réalisées autour de $10,4 \mu\text{m}$ et $5,6 \mu\text{m}$ environ, et révèlent une focalisation offrant un accord qualitatif avec les simulations électromagnétiques.

A court terme, mon travail va permettre à l'équipe de poursuivre ses études sur les lentilles de GRIN à base de métamatériaux, opérationnelles à des longueurs d'ondes plus petites. En particulier, il est prévu de réaliser des concentrateurs opérationnels à $2 \mu\text{m}$. En se basant sur l'approche évoquée dans le chapitre 2 (Design et simulation), des antennes plasmoniques pourront être structurées sur la surface des concentrateurs afin d'augmenter l'effet de focalisation. Des essais d'intégration du concentrateur polymère dans des substrats transparents dans l'IR devront également être poursuivis. Le silicium en particulier apparaît comme un matériau pertinent pour l'infrarouge moyen.

Une autre perspective de ce travail est de pouvoir transférer des matériaux ou des semi-conducteurs dans les structures polymères réalisées, afin de créer des structures 3D moins absorbantes et d'augmenter le contraste d'indice. Pour cet objectif, nous nous sommes intéressés à la croissance de couches minces d'oxyde de zinc (ZnO) ou de nickel (Ni) par la technique d'électrodéposition chimique. Les couches minces de Ni et ZnO ont été déposées par voie électrochimique sur des substrats de verre/ITO à une température $70 - 80^\circ\text{C}$ à différentes conditions.

Ce travail a été divisé en plusieurs étapes. La première étape de l'étude a porté sur

l'étude de la variation de l'intensité du courant en fonction du voltage des couches effectuée à l'aide d'un potentiomètre. La deuxième étape a concerné l'influence de différents paramètres d'élaboration dans l'objectif d'améliorer la qualité du dépôt, par exemple, la relation entre l'épaisseur des couches et le voltage appliqué ou le temps de déposition. La caractérisation des couches minces obtenues a été faite par analyse dispersive en énergie (EDX), l'AFM et le MEB. La caractérisation par MEB d'une couche mince de ZnO nous a donné une structure granulaire dense et uniforme dont les grains sont très petits et micrométriques. Ainsi en comparant les images MEB, on a remarqué qu'en augmentant le temps de déposition, la taille des grains augmente. La composition chimique nous a confirmé que sans recuit, il n'y aura pas cristallisation des couches minces de ZnO. L'épaisseur des couches fabriquées était calculée par la méthode des différences de masses, ainsi que par des mesures de profilométrie. L'étude de l'épaisseur en fonction du temps affirme l'évolution linéaire de l'épaisseur de même en augmentant le temps de la déposition celle-ci augmente linéairement.

La dernière étape dont on prévoit après cette étude, sera la déposition du ZnO sur des substrats verre/ITO/polymère structuré dans la perspective de réaliser, à titre d'exemple, des matériaux d'indice de réfraction négative qui seront utilisés dans plusieurs domaines tel que les panneaux solaires ou dans la focalisation de la lumière dans les guides d'onde dans le but de focaliser la lumière et de diminuer les pertes.

A. Distribution radiale d'indice: alternative au profil SH

Dans cette annexe nous cherchons la distribution d'indice conduisant à transformer une onde plane en une onde sphérique. Nous obtenons alors une expression alternative à l'expression Sécante Hyperbolique (SH):

$$n(r) = n_0 \operatorname{sech}(\alpha r) \tag{A.1}$$

où n_0 est l'indice maximal en $r = 0$, et α le paramètre de gradient.

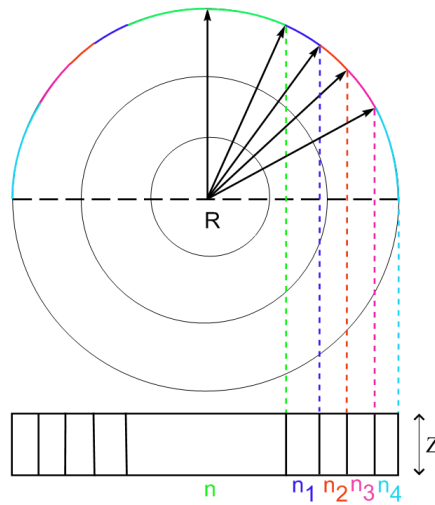


Figure A.1. – Représentation graphique de la transformation de front d'onde.

L'onde sphérique dans l'espace supérieure s'écrit :

$$S = \frac{1}{R} \exp(-i\varphi),$$

avec $\varphi = kR$, où R est le module du vecteur position \mathbf{R} ayant pour origine le point de focalisation située à une distance f' de l'interface. On note $r = R \cdot \sin\theta$ la projection du vecteur \mathbf{R} sur le plan, d'où:

$$\varphi(r) = \frac{kr}{\sin\theta} \quad (\text{A.2})$$

D'autre part, nous avons, d'après la géométrie de la figure $\tan\theta = \frac{r}{f'}$, d'où:

$$\begin{aligned}\sin \theta &= \sin \left[\tan^{-1} \left(\frac{r}{f'} \right) \right] \\ &= \frac{\frac{r}{f'}}{\sqrt{1 + \left(\frac{r}{f'} \right)^2}}.\end{aligned}\tag{A.3}$$

On obtient alors la distribution de phase radiale à atteindre:

$$\Delta\varphi(r) = k.f' \times \sqrt{1 + \frac{r^2}{f'^2}} + cte\tag{A.4}$$

La valeur de la constante peut être prise égale à:

$$cte = -k.f'.\tag{A.5}$$

pour avoir $\Delta\varphi(r=0) = 0$. Finalement, le déphasage étant relié au chemin optique par $\Delta\varphi(r) = k\Delta l(r)$, on a:

$$\Delta\varphi(r)/k = Z.\Delta n(r)\tag{A.6}$$

d'où :

$$\begin{aligned}n(r) &= \frac{-\Delta\varphi(r)}{kZ} + N \\ n(r) &= \frac{-f' \times \sqrt{1 + \frac{r^2}{f'^2}} + f'}{Z} + N\end{aligned}\tag{A.7}$$

Ce qui définit le profil d'indice recherché. Nous pouvons par ailleurs donner une expression pour l'épaisseur $Z = \frac{\Delta\varphi(r)}{k\Delta n(r)}$ en se plaçant au point $r = R$;

$$Z = \frac{\Delta\varphi(R)}{k\delta n} \quad (\text{A.8})$$

$$Z = \frac{f' \times \sqrt{1 + \frac{R^2}{f'^2}} - f'}{\delta n} \quad (\text{A.9})$$

En notant δn la variation maximale d'indice entre le centre et le bord défini en $r = R$.

D'après l'équation A.7, nous observons que :

- Pour $\frac{r^2}{f'^2} \ll 1$, $n(r)$ tends vers l'indice de réfraction N du matériau selon une forme parabolique: $n(r) = N - \frac{r^2}{2Zf'}$ ou encore $N - \frac{r^2}{R^2}\delta n$ si f' est grand devant R .
- Pour $\frac{r^2}{f'^2} \gg 1$, dans ce cas $n(r)$ tends vers la forme linéaire $n(r) = \frac{-r+f'}{Z} + N$.

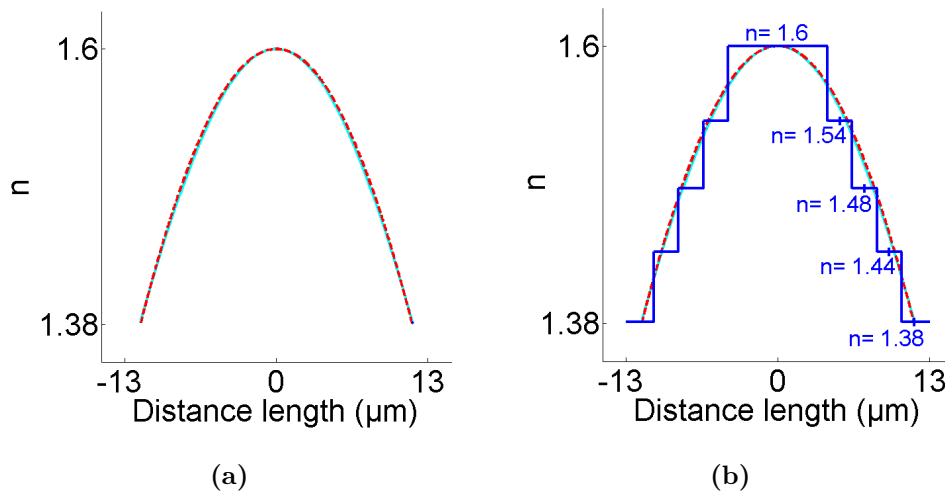


Figure A.2. – Représentation du profil d'indice suivant les différentes équations (a) Profil d'indice obtenu selon l'équation de la sécante hyperbolique (trait continu cyan) et l'approche alternative (en pointillés rouges). (b) Profil d'indice effectif discrétisé du concentrateur à trous carrés représenté par les lignes bleues continues.

La figure Fig. A.2-a compare les 2 profils issus des deux approches. Pour l'intervalle de r considéré, les deux profils d'indices semblent suivre la même loi. La figure Fig. A.2-b montre la similarité du profil d'indices effectifs des deux approches (courbe en continue et courbe en pointillée) avec le profil d'indice effectif recherché d'un concentrateur microstructuré (lignes bleues en escalier).

B. Validité des simulations 2D

Les simulations 2D sont effectuées dans le but d'obtenir une évaluation rapide des propriétés de focalisation, principalement en terme de distance de travail. Pour pouvoir extrapoler les résultats obtenus, il faut veiller à ce que le profil d'indice soit correct. En effet, en 2D, nous devons considérer que nous n'avons pas affaire à des trous d'air mais des tranchées d'air, infinies dans la direction perpendiculaire à la fenêtre de calcul. La largeur de ces tranchées doit être modifiée pour obtenir un comportement similaire au calcul 3D. Cette modification vise simplement à conserver la bonne valeur de f (fraction volumique), apparaissant dans le modèle de Maxwell-Garnett.

Dans le cas 3D, les structures considérées sont invariantes dans la direction z hors plan; la fraction volumique de polymère f est égale à $1 - \frac{S_t}{S}$ avec S_t la surface des inclusions d'air dans la zone considérée, et S la surface cette zone. Ainsi pour des inclusions de trous carrés, nous avons : $f_{3D} = 1 - \frac{S_t}{S} = 1 - \frac{x_{t_{3D}}^2}{X^2}$.

avec $x_{t_{3D}}$ le côté du trou carré, et X le côté de la zone carrée.

Lors des calculs 2D, la fraction volumique se réduit à : $f_{2D} = 1 - \frac{S_{t_{2D}}}{S} = 1 - \frac{x_{t_{2D}}}{X}$, avec X la taille des motifs et $x_{t_{2D}}$ la taille de la tranchée telle que:

$$f_{2D} = f_{3D}$$

$$x_{t_{2D}} = \frac{x_{t_{3D}}^2}{X}$$

La taille de trous, pour la simulation 2D, sera alors égale à : $\frac{x_{t_{3D}}^2}{X}$.

Concentrateur 2D infini continu et discrétisé

Avec la précaution $x_{t_{2D}} = \frac{x_{t_{3D}}^2}{X}$, on constate que les taches de focalisations produites pour un concentrateur d'épaisseur infinie se reproduisent périodiquement le long de l'axe de propagation avec une période très proche de la valeur théorique.

C'est ce qu'on peut voir sur la Fig.B.1. La distribution d'indice sécante hyperbolique continue choisie¹ produit une tache à peu près au même endroit que le concentrateur 2D, qui est discrétisé via Maxwell Garnett de manière a ce que $f_{2D} = f_{3D}$.

$r = 0 \mu m$	$r = 5,6 \mu m$	$r = 7,7 \mu m$	$r = 9,7 \mu m$	$r = R_o = 11,67 \mu m$
$N = 1,72$	$n = 1,56$	$n = 1,44$	$n = 1,31$	$n = 1,19$
$x_{3D} = 0 \mu m$	$x_{3D} = 0,56 \mu m$	$x_{3D} = 0,77 \mu m$	$x_{3D} = 0,99 \mu m$	$x_{3D} = 1,21 \mu m$
$x_{2D} = 0 \mu m$	$x_{2D} = 0,21 \mu m$	$x_{2D} = 0,4 \mu m$	$x_{2D} = 0,65 \mu m$	$x_{2D} = 0,98 \mu m$
$f = 1$	$f = 0,85$	$f = 0,72$	$f = 0,55$	$f = 0,35$

Table B.1. – Valeurs des indices recherchés pour suivre la distribution sécante hyperbolique, et tailles de trous associée pour un concentrateur 3D et un concentrateur simulé en 2D. f est identique dans les deux cas.

1. $n(r) = N \operatorname{sech}(\alpha r)$, avec $\alpha = \frac{1}{R_o} \operatorname{acosh}\left(\frac{N}{n_b}\right)$. Dans les simulations considérées dans cette annexe, $N = 1,72$ et $n_b = 1,19$ en $r = R_o = 11,67 \mu m$

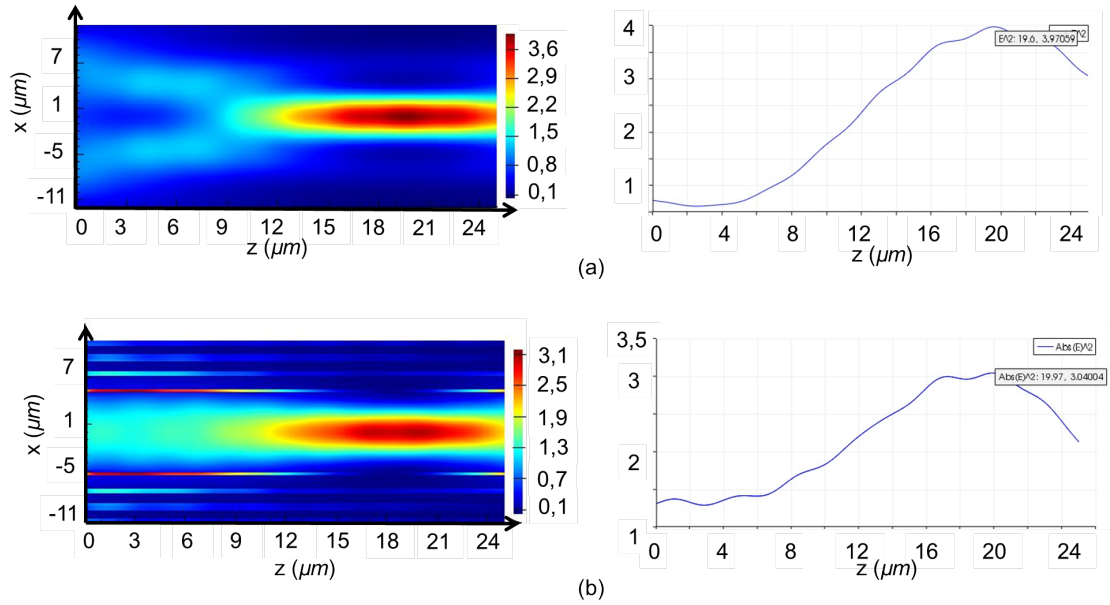


Figure B.1. – Comparaison entre concentrateur à distribution d'indice continue (a) et discrétisée (b) excité à $\lambda = 10370 \text{ nm}$. La focalisation se produit sensiblement au même endroit. Ici $N = 1,72$ au centre et $n = 1,19$ en bord, et $r = 11,67 \mu\text{m}$.

On peut remarquer d'après la Fig.B.1, que le concentrateur discrétisé 2D, à porosités modifiées, fournit les mêmes informations sur le pitch que le concentrateur continu. Le facteur d'exaltation est assez proche également. Néanmoins, pour déterminer une valeur réaliste du facteur d'exaltation, des simulations 3D doivent être effectuées, car le champ est concentré selon les deux directions du plan.

Concentrateurs 2D finis continu et discrétisé

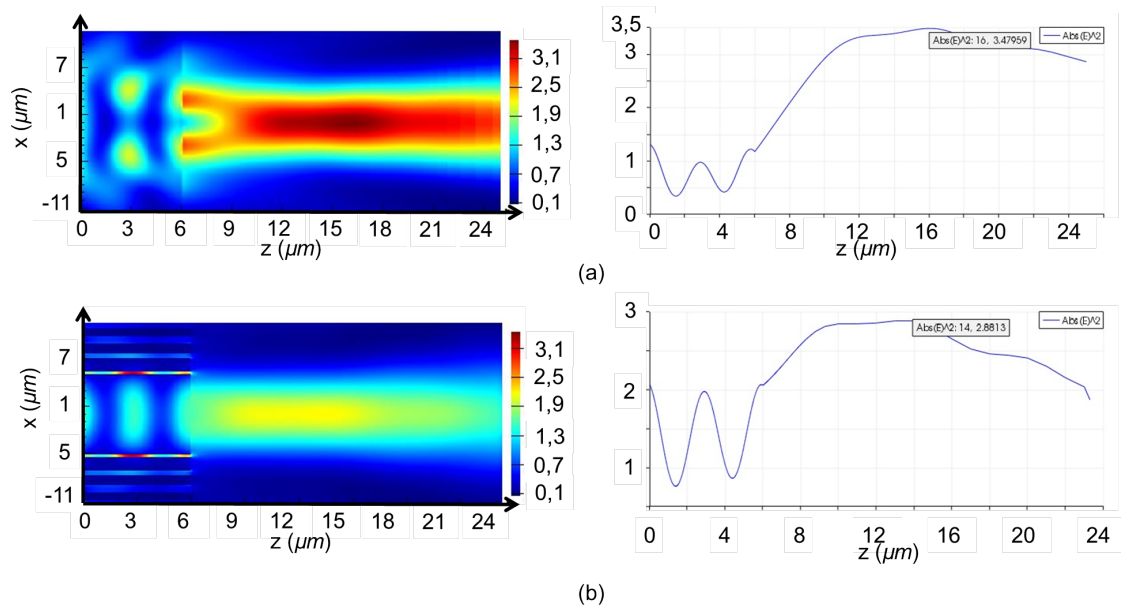


Figure B.2. – Concentrateurs 2D finis continu (a) et discrétisé (b) excité à $\lambda = 10370 \text{ nm}$, de dimensions ($r = 11,67 \mu\text{m}$, $6 \mu\text{m}$), avec $N = 1,72$ au centre et $n = 1,19$ en bord.

La Fig. B.2 est similaire à la figure précédente mais on considère une épaisseur finie ($6 \mu\text{m}$). La distance de travail est de $10 \mu\text{m}$ pour le concentrateur continu, et $8 \mu\text{m}$ pour le concentrateur discrétisé, ce qui est proche. Les facteurs d'exaltation sont assez proches mais devront aussi être estimés par un calcul 3D si l'on veut obtenir des valeurs réalistes.

Concentrateurs 2D et 3D discrétisés (sans absorption)

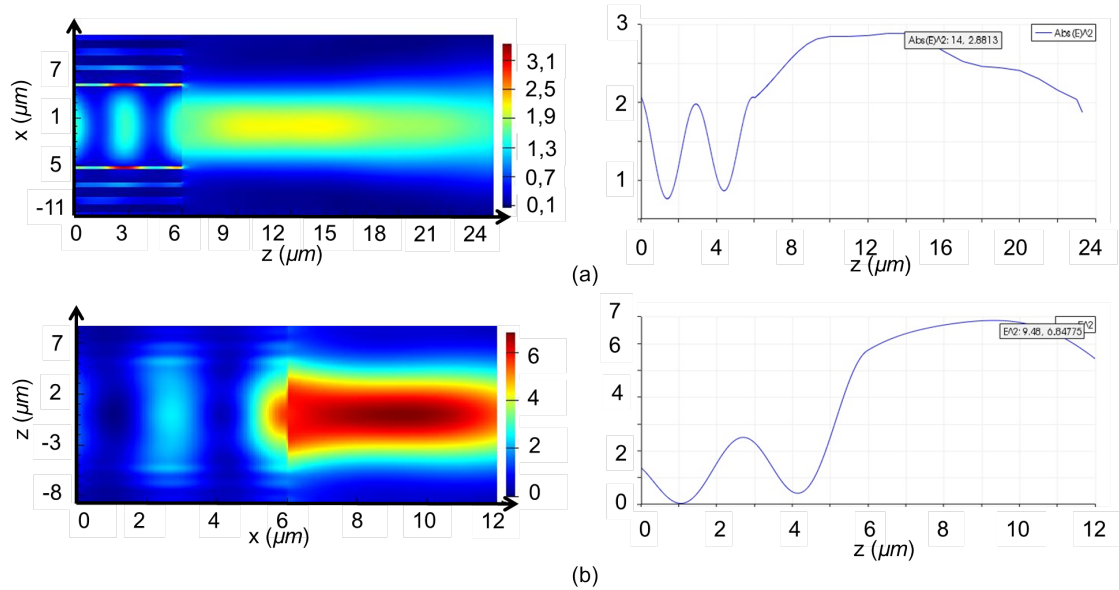


Figure B.3. – Concentrateurs 2D discrétisé et simulation 2D (a) et concentrateur 3D et simulation 3D (b) excité à $\lambda = 10370 \text{ nm}$. Les dimensions de la structure sont $(18 \times 18 \times 6) \mu\text{m}^3$. $N = 1,72$ au centre et $n = 1,19$ en bord.

La Fig. B.3 représente les résultats de simulation FDTD pour une structure 2D discretisée (calcul 2D) et pour une structure 3D (calcul 3D). Pour ces dimensions, la distance de travail est sensiblement plus faible lorsque l'on considère un concentrateur 3D. Ici, le facteur d'exaltation obtenu par le concentrateur 3D est égale à 6,8 est notablement plus élevé que le facteur d'exaltation du concentrateur 2D qui est égale à 2,9. Cette augmentation du facteur d'exaltation est relativement attendue, compte tenu de la direction de confinement supplémentaire.

C. Réalisation du concentrateur sur des substrats à haut indice de réfraction

La réalisation du concentrateur sur des substrats à haut indice de réfraction, améliore considérablement le facteur d'intensité obtenu après focalisation de la lumière. Ainsi que l'intégration de microstructures dans ce type de matériau, élimine massivement l'effet d'absorption présent dans les matériaux polymère (et permet l'obtention d'une structure plus stable non affectée par les changements de température et d'humidité). Pour cela, plusieurs essais ont été effectués dans ce but, afin de pouvoir réaliser et intégrer nos structures dans un substrat transparent dans l'IR, comme le silicium.

Sélectivité de la résine IPI10

La résine IPI10 possède une sélectivité importante par rapport au silicium. Une étude en fonction du temps de gravure a été effectuée afin de déterminer sa sélectivité par rapport au silicium. Dans cette expérience, la résine composée d'un seul monomère est irradiée avec le laser femto seconde du système Nanoscribe avec la configuration de la Fig. 3.6-b. Les lignes structurées avec cette technique ayant une longueur de $50 \mu m$, sont espacées de $5 \mu m$. Une fois le substrat de silicium irradié, nous l'avons clivé de sorte à voir l'épaisseur

de la résine après gravure par RIE (cf. Fig. C.1-a). Une épaisseur de lignes de $1,82 \mu\text{m}$ a été obtenue pour les conditions d'irradiation suivantes : $PL = 14 \text{ mW}$; $VB = 50 \mu\text{m/s}$.

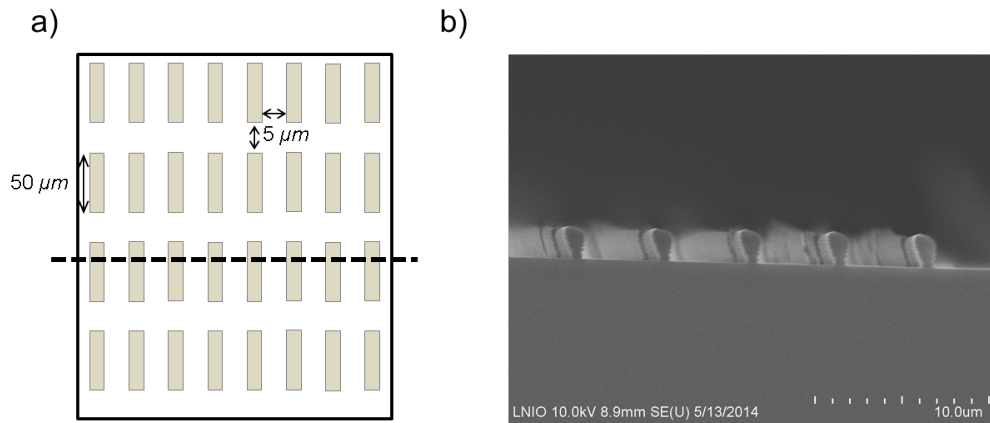


Figure C.1. – Design (a) et image MEB (b) des lignes obtenues après irradiation et clivage.

Les lignes obtenues ont des épaisseurs stables, vue la précision de la puissance d'irradiation du laser. Après irradiation et clivage, le substrat de silicium structuré a été gravé avec le RIE pour différents temps de gravure. La sélectivité de la résine vis-à-vis du silicium selon différents temps de gravure est représentée dans la Tab. C.1 et le graphe de la Fig. C.2.

Temps de gravure (secondes)	Épaisseur du polymère (nm)	Silicium gravé (nm)	Sélectivité
0	1820	0	0
30	1550	111	0,41
130	401	582	0,5
180	0	757	1,8

Table C.1. – Sélectivité de la résine par rapport au silicium.

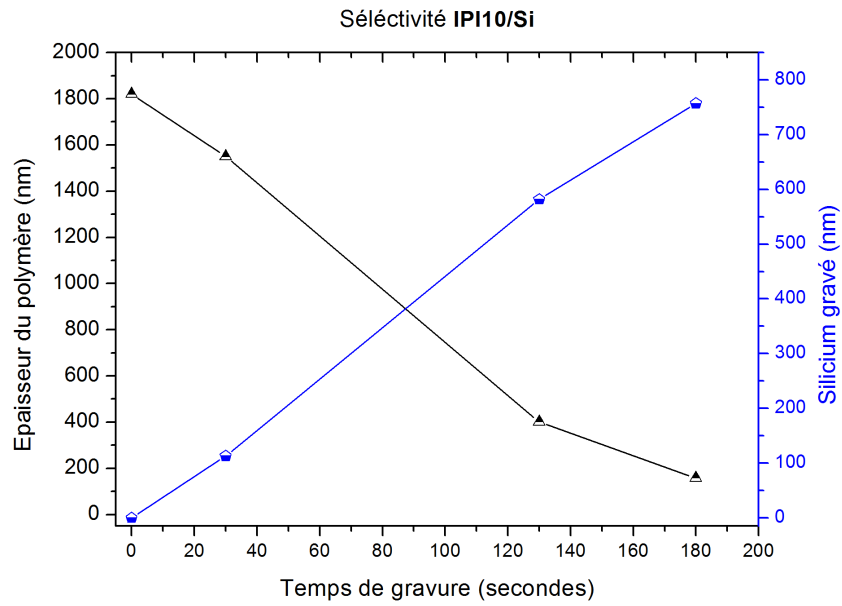


Figure C.2. – Gravure de la résine (courbe noire) et gravure dans le silicium (courbe bleu) en fonction du temps de gravure.

Les images de la Fig. C.3 représentent les différentes étapes de gravure de la résine, et du silicium, en fonction du temps.

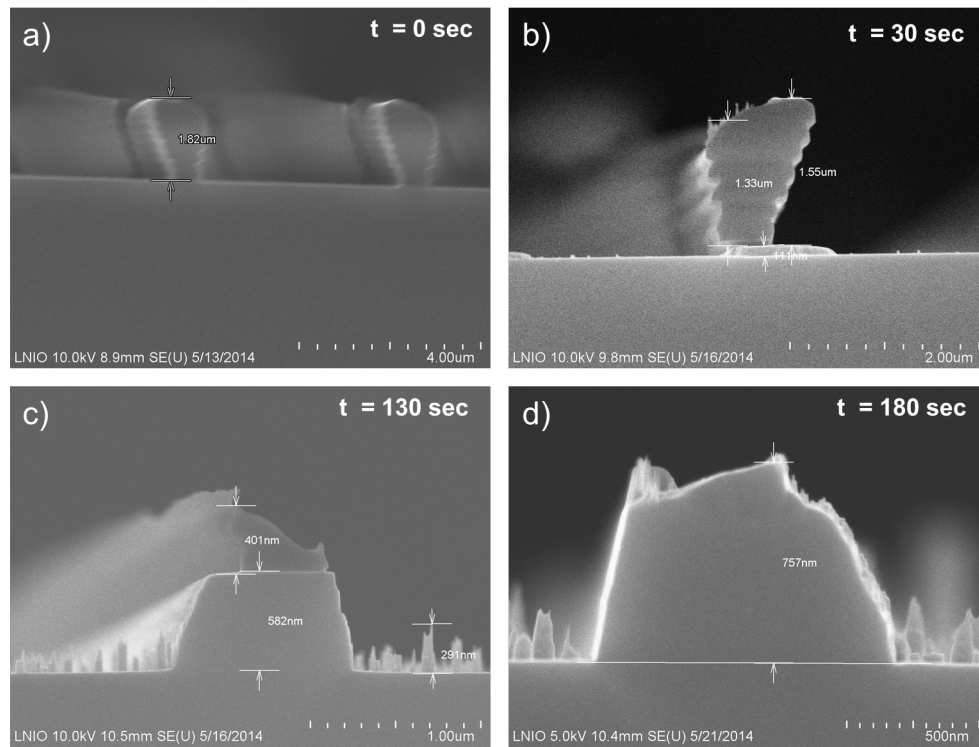


Figure C.3. – Gravure de la résine (courbe noire) et gravure dans le silicium (courbe bleue) en fonction du temps de gravure.

Réalisation du concentrateur sur des substrats de silicium

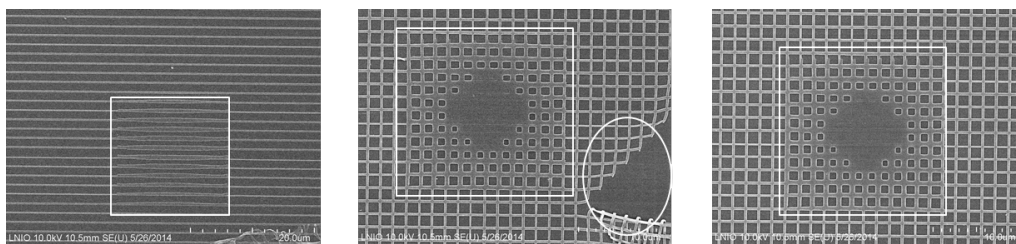


Figure C.4. – Micrographie électronique de la vue de dessus de plusieurs essais de réalisation du concentrateur à trous carrés sur un substrat de silicium, structuré avec la résine négative épaisse. (conditions de structuration : (a) et (b) $PL = 7 \text{ mW}$; $VB = 75 \mu\text{m/s}$; (c) $PL = 8 \text{ mW}$; $VB = 75 \mu\text{m/s}$).

Dans la Fig. C.4, nous pouvons observer différentes tentatives pour réaliser le concentrateur sur un substrat de silicium. La Fig. C.4-a montre un essai de réalisation de notre concentrateur, mais la fabrication n'est réalisée qu'horizontalement due à un problème de stabilité de l'échantillon. La Fig. C.4-b représente une réalisation du concentrateur à l'intérieur d'une grille, mais un décollement partiel du polymère a été repéré au niveau de la grille, malgré la bonne structuration. Ce décollement est du à notre avis à une polymérisation insuffisante, pour cela nous avons pensé à accroître légèrement la PL afin d'obtenir une adhésion plus élevée avec le substrat. La Fig. C.4-c montre une structuration parfaite du concentrateur.

Description de la procédure de gravure (chimique et ionique)

Afin de graver nos structures plus profondément dans le silicium, nous avons pensé à les structurer sur un substrat de silicium monocristallin où nous avons déposé une couche mince de ZnO ($\sim 50 \text{ nm}$). En fait, le ZnO possède une grande sélectivité lors de la gravure (avec du SF_6) fournie par la technique RIE. Ainsi, l'avantage de la structuration sur un substrat de Si/ZnO, est la possibilité de fabriquer une simple structure 2D (de faible épaisseur) et de l'intégrer profondément dans le substrat de silicium (de plusieurs microns) grâce à la couche de ZnO qui se comporte comme un masque de haute sélectivité. Cette démarche permet une durée de structuration courte (concentrateur d'une seule couche), et une intégration de la structure dans un matériau de hautes qualités de transparence dans le domaine IR.

La procédure de gravure est montrée dans la Fig. C.5. Après irradiation du polymère déposé sur la couche de ZnO montrée dans la Fig. C.5-b avec la technique de TPP (cf. Fig. 3.6-b), un développement de la résine est effectué avec l'acétone (cf. Fig. C.5-c). Le concentrateur est ainsi obtenu structuré sur la surface de la couche de ZnO (cf. Fig. C.5-d). Après développement de la résine, une gravure chimique est appliquée en immergeant le substrat dans une solution chimique de $FeCl_3$ montrée dans la Fig. C.5-e. Cette solution attaque, dans un premier temps, le ZnO non couvert par la résine (la résine se comportant comme un masque protégeant le ZnO), pour une durée bien déterminée. Après gravure chimique, la résine est éliminée par le gaz O_2 fourni par la technique RIE (Fig. C.5-f). Ce type de gaz est utilisé de fait qu'il grave seulement la résine et non pas la couche de ZnO. Après élimination de la résine, la structure est totalement transférée dans le substrat de silicium en appliquant le gaz SF_6 (Fig. C.5-g,h). La couche de ZnO possède une sélectivité largement plus grande que le silicium et le polymère ($\sim 20/50$) ainsi lors du transfert, le ZnO se comporte comme un masque et est gravé plus lentement.

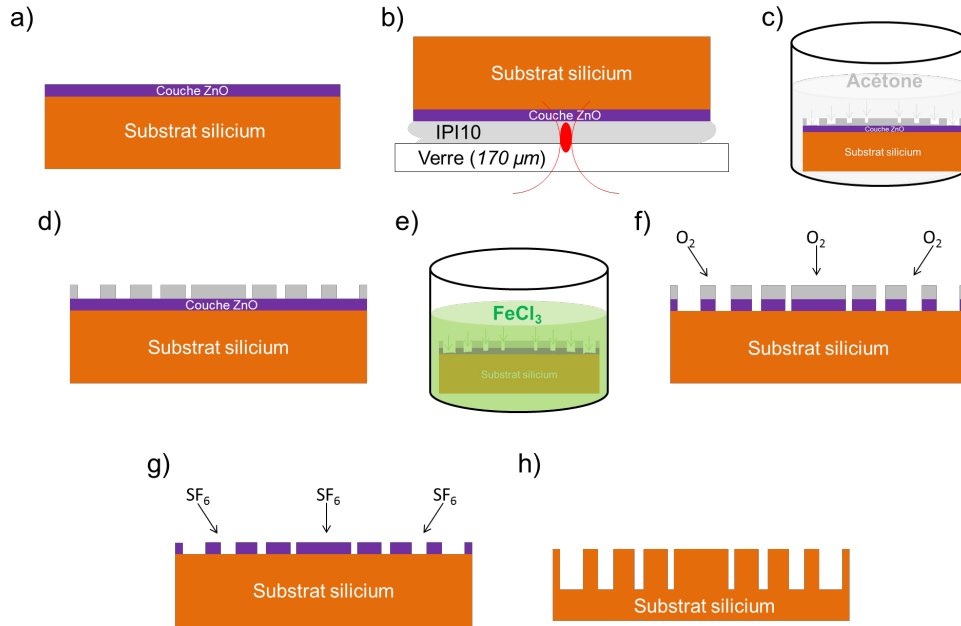


Figure C.5. – Procédure d'intégration de la structure (concentrateur) dans un substrat monocristallin de silicium. (a) Dépôt de la couche de ZnO sur le substrat de silicium; (b) Réalisation de la structure avec la résine épaisse (IPI10) par réflexion à l'aide de la technique de TPP; (c,d) Développement de la résine à l'aide de l'acétone, et obtention de la structure polymère; (e) Gravure chimique du ZnO par la solution de $FeCl_3$; (f) Gravure de la résine par RIE (O_2); (g,h) Gravure du ZnO par la technique RIE (SF_6), et transfert total de la structure dans le substrat de silicium.

Appliquée à notre type de structure (concentrateur à trous carrés ayant différentes dimensions), l'étape de la gravure chimique de cette procédure présente plusieurs inconvénients. En fait, la gravure chimique dispose de la même vitesse dans la direction latérale et axiale. En d'autres termes, pour des trous de différentes dimensions, la gravure est plus rapide pour les trous de grandes dimensions que pour les trous plus petits, puisque la solution s'infiltrer plus rapidement dans les grands trous que dans les petits. Alors la durée pour que tout le ZnO non couvert par le polymère soit attaquée doit être égale à la durée d'attaque du plus petit trou, ce qui peut causer une infiltration de la solution au-dessous

du polymère pour les grands trous et élargir alors le trou. Pour cela l'optimisation du temps de gravure n'est pas totalement valable dans notre cas. Différentes structures ont été alors fabriquées en changeant légèrement les conditions optimales de structuration, afin de choisir la structure ayant les meilleures conditions.

Réalisation du concentrateur sur un substrat de silicium (Si/ZnO)

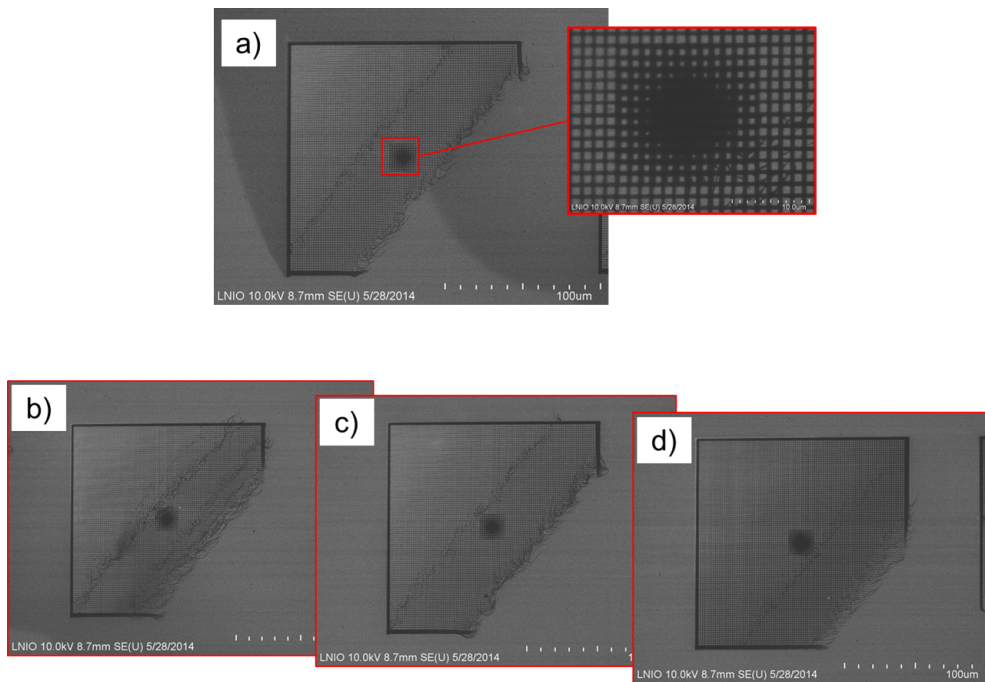


Figure C.6. – Images MEB représentant les différentes structuration du concentrateur sur un substrat de Si/ZnO. Les images (a-d) montrent un défaut de structuration du à une inclinaison du substrat de silicium lors de l'écriture.

Défis de réalisation

Plusieurs défis ont été affrontés lors de la réalisation de ces structures sur ce type de substrat. Les principaux défis que nous avons rencontrés sont :

- Pouvoir trouver l'interface Résine/ZnO, qui n'est pas relativement simple lors de la structuration par réflexion (changement de l'écart polymère/ZnO lors de la structuration du à un étalement de la résine. L'espaceur (fil de tungstène) peut être une solution si le substrat possède un poids important, contrairement au cas-là, puisque le substrat de silicium utilisé lors de la structuration est léger. Ainsi un espacement stable n'est établi que pour une durée trop longue) (cf. Fig. 3.6-b).
- La propreté du substrat et l'homogénéité de la couche ZnO avant structuration, a un effet important sur la structure résultante.
- L'inclinaison du substrat lors de la structuration par réflexion : (L'inclinaison du substrat de verre en premier temps peut influencer sur la structuration. L'inclinaison du substrat de silicium du a une quantité insuffisante de résine, ou d'une quantité très grande de résine. L'effet de l'inclinaison augmente avec la surface de structuration – plus la surface est grande plus l'effet est grand sur la structure.) (cf. Fig. C.6(a-d)).

Conditions de structuration

Le but de la réalisation du concentrateur sur le substrat de Si/ZnO est d'obtenir une structure gravée plus profondément dans le substrat. Cependant, l'obtention de la structure entièrement intégrée passe par une procédure de trois étapes :

- Développement de la résine photopolymérisée.
- Gravure chimique du ZnO (Cette procédure n'est pas parfaitement optimisée,

puisque la gravure chimique n'est pas parfaitement reproductible depuis qu'elle est réalisée en quelques secondes).

— Gravure de la couche de polymère/ ZnO.

En prenant par exemple la structure de notre concentrateur, la gravure chimique n'est pas parfaitement contrôlée due à la variation des dimensions de trous dans la structure. En fait, la gravure chimique dispose de la même vitesse dans la direction latérale et axiale, pour cela l'optimisation du temps de gravure n'est pas totalement valable dans notre cas. Pour cela, différentes structures ont été fabriquées suivant différentes conditions de fabrication en changeant légèrement les conditions optimales de structuration, afin de choisir la structure ayant les meilleures conditions.

Gravure chimique du ZnO (avec la solution de $FeCl_3$)

Après optimisation des paramètres de structuration du concentrateur sur le substrat de Si/ZnO, la gravure chimique est effectuée en immergeant le substrat dans une solution de $FeCl_3$. Les images FEG de la Fig. C.7 montrent les différents concentrateurs réalisés après gravure chimique pour différentes PL et VB. La Fig. C.7-b montre un concentrateur, après gravure chimique, structuré pour une PL = 10 mW et une VB = 50 $\mu m/s$.

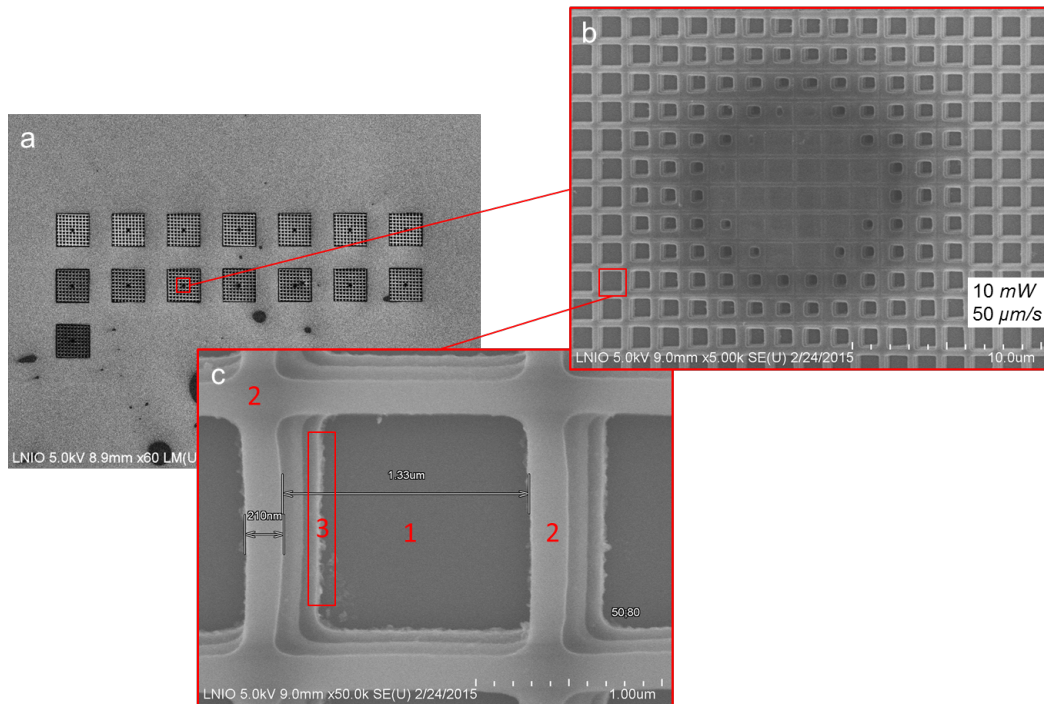


Figure C.7. – Images MEB de la vue de dessus de plusieurs essais de réalisation de la structure sur un substrat de Si/ZnO, structuré avec la résine négative épaisse (conditions de structuration : 1ère ligne : PL = 8 mW; VB = 10; 25; 50; 75; 100; 125; 150 $\mu\text{m/s}$; 2ème ligne : PL = 10 mW; VB = 10; 25; 50; 75; 100; 125; 150 $\mu\text{m/s}$; 3ème ligne : PL = 12 mW; VB = 10; 25; 50; 75; 100; 125; 150 $\mu\text{m/s}$.); (b) Image du concentrateur structuré pour une PL = 10 mW et de VB = 50 $\mu\text{m/s}$; (c) Image du trou carré de la structure divisé en trois différentes zones : (1) silicium; (2) polymère; (3) ZnO.

Une image agrandie d'un trou de la grille après gravure chimique, est représentée dans la Fig. C.7-c. L'image est divisée en trois différentes zones. La première zone représente le silicium après gravure chimique du ZnO; La deuxième zone représente le polymère structuré sous forme de lignes ayant une épaisseur de 500 nm; La troisième zone représente le ZnO non gravé (non attaqué) par la solution de $FeCl_3$, ayant une épaisseur de 50 nm (en dessous) protégée par la couche de polymère.

Gravure du polymère par RIE (O_2)

Après la gravure chimique, une gravure du polymère est effectuée avec le gaz SF_6 par la technique RIE, avant l'étape finale de transfert de la structure dans le silicium. L'élimination du polymère est effectuée afin d'obtenir une surface lisse du masque ZnO.

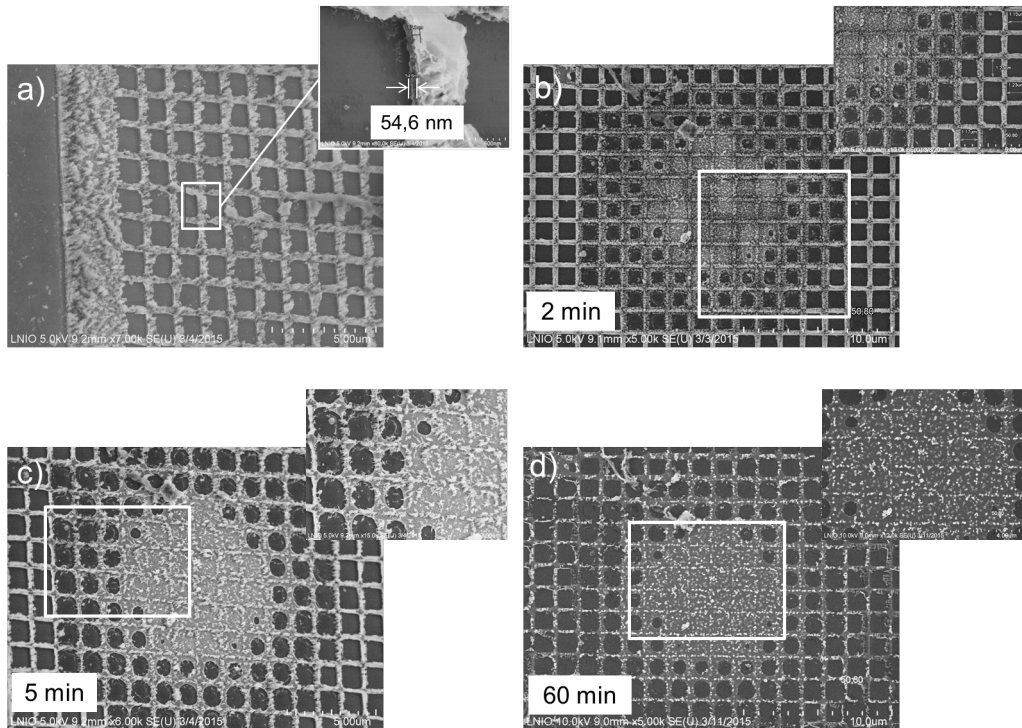


Figure C.8. – (a) Image MEB de la grille polymère, où la couche de ZnO apparaisse égale à 50 nm à peu près. Images MEB représentant la gravure du polymère par O_2 pour différents temps de gravure (b) 2 minutes; (c) 5 minutes; (d) 60 minutes.

La Fig. C.8 permet d'identifier, suite à une vue latérale de la structure, les deux couches de polymère (en dessus) et la couche de ZnO (en dessous). Pour une gravure par la technique RIE, les images de la Fig. C.8-b, c, d montrent la structure gravée pour une durée entre 2 min et 60 min. D'après cette figure, nous pouvons remarquer que la gravure permet de

diminuer la densité du polymère sur la surface du substrat, et précisément sur la surface de la couche de ZnO. Mais après une heure de gravure par l'oxygène, nous n'avons pas pu retirer entièrement le polymère.

NB : Dû à un déménagement de notre labo, cette étude n'a pas pu être achevée.

Conclusion

On s'est intéressé plus particulièrement dans cette annexe, sur la gravure de la résine IPI10 et le Si pour permettre de transférer notre structure de concentrateur à l'intérieur du silicium. On a ainsi effectué toutes les manipulations nécessaires pour avoir une idée sur les propriétés de la résine et du silicium avec lesquels on pourra transférer nos structures. A titre d'exemple, celui-ci peut nous apporter une adhésion naturelle à l'intérieur d'un substrat transparent dans l'IR.

En plus, on a ajouté une couche de ZnO sur la surface du substrat de Si, avant la structuration de la résine, afin d'augmenter l'épaisseur du silicium gravé, vu que le ZnO possède une sélectivité très grande par rapport au silicium. On a réussi à graver le ZnO, en utilisant la résine IPI10 structurée comme masque. L'étape suivante sera de graver le silicium afin d'intégrer totalement notre structure dans le substrat de silicium.

D. Concentrateurs 3D finis continu et discrétisé

Concentrateur 3D discrétisé (sans absorption)

Si on considère un concentrateur de lumière 3D fini et discrétisé, l'accord est plus qualitative montrant la limite de l'isotropie de l'approximation Maxwell-Garnett pour la performance du système final. L'écart entre le comportement du concentrateur continu et discrétisé peut être apprécié à partir de la Fig.D.1. Cependant, alors que le facteur d'exaltation du champs est plus faible pour le concentrateur discrétisé que pour le concentrateur continu, nous constatons que le facteur d'exaltation du champs est plus confiné près de l'interface.

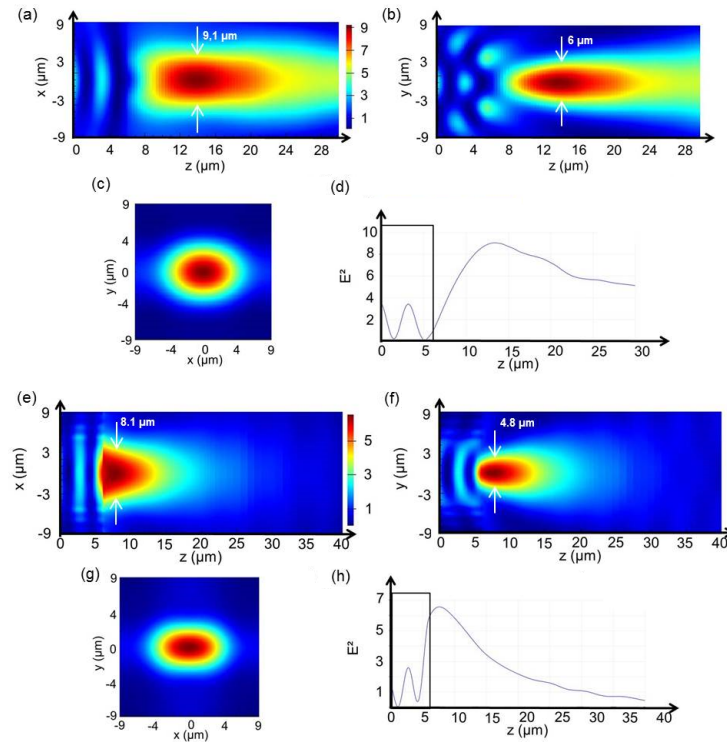


Figure D.1. – Simulation FDTD 3D d'un spot de concentrateur 3D à base de MM (densité d'énergie) pour $\lambda = 10.4\mu m$ pour un profil continu (a-e) et pour le profil continu (f-j). La polarisation de la longueur d'onde plane incidente est selon l'axe x. (a-b) Coupe transversale montrant le spot focalisé dans les plans axial (x,y) et (y,z) respectivement. (c) Coupe transversale selon le plan (x,y) à la position de focalisation maximale pour une longueur d'onde plane incidente selon l'axe x. (d) Profils de densité d'énergie selon l'axe optique : Les premiers $6\mu m$ correspondent à la couche de MM, le spot maximal est approximativement à $7,5\mu m$ de l'interface MM/air. (e-h) Coupes transversales similaires à (a-c) pour le concentrateur discrétisé. (h) Profil de densité d'énergie selon l'axe optique : Le spot maximal est approximativement à $1,6\mu m$ de l'interface MM/air.

Concentrateur 3D discrétisé (avec absorption)

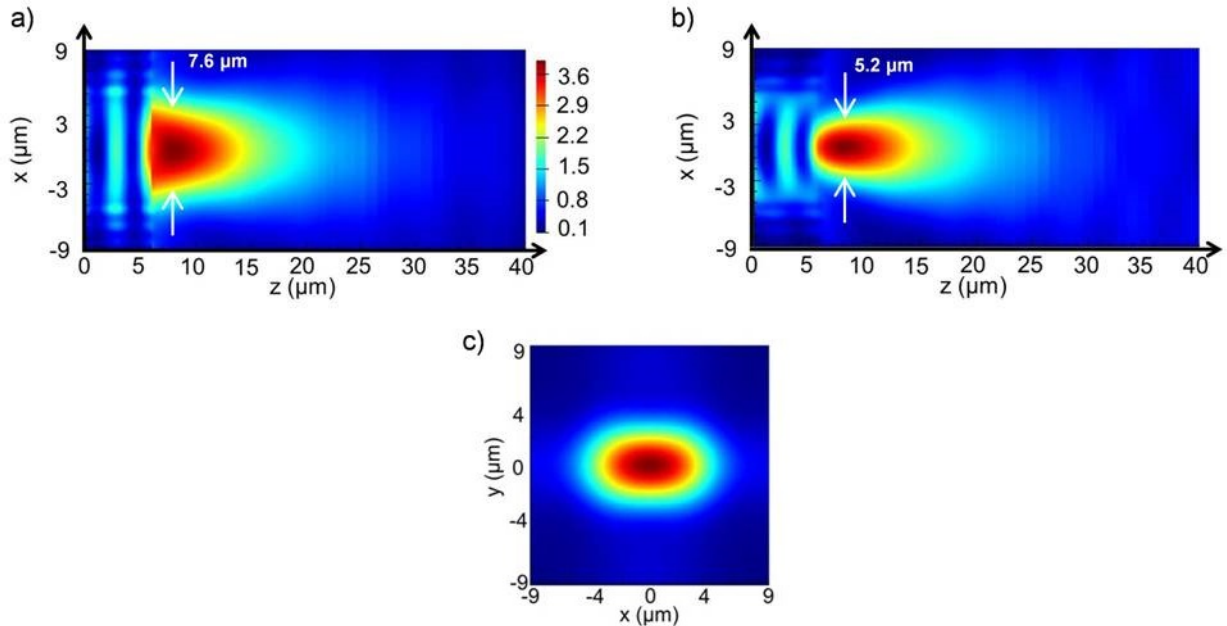


Figure D.2. – Simulation (FDTD) 3D du spot du concentrateur à base de MM (densité d'énergie) à $\lambda = 10,4\mu m$ pour le concentrateur à épaisseur de $6\mu m$. (a,b) Coupes axiales transversales dans les plans (x,z) et (y,z) respectivement pour une longueur d'onde incidente plane polarisée selon x . (c) Simulation dans le plan transversal à la position de focalisation maximale pour la même longueur d'onde incidente.

La Fig. D.2 présente une simulation électromagnétique de la structure à base de MM conçue à $10,4\mu m$, éclairée par le bas par une onde plane polarisée selon la direction de l'axe x . L'intensité du champ est normalisée par l'intensité obtenue sans la lentille à base de MM. La taille du spot obtenue est légèrement plus petite que λ ($7,6$ et $5,2\mu m$ mesurée selon l'axe x et y respectivement à largeur à mi-hauteur - *FWHM*). En fait, par rapport à des simulations effectuées sur un concentrateur avec une distribution d'indice continu (représenté sur la Fig. D.1), la distance de travail se trouve être la plus courte ($2,1\mu m$ vs

$7,5\mu m$) et la mise au point est un peu plus serrée. Ceci peut se comprendre par le fait que le profil d'indice de réfraction a tendance à être plus élevé au centre de la distribution d'indice de réfraction due aux grand pas de discrétisation. La discrétisation introduit également une certaine anisotropie qui est pas prise en compte par la théorie du milieu effectif isotrope employé.

Bibliographie

- [1] Tsakmakidis KL, Boardman AD, Hess O. Trapped rainbow storage of light in metamaterials. *Nature*. 2007 Nov ;450(7168) :397–401. Available from : <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature06285>.
- [2] Schurig D, Mock JJ, Justice BJ, Cummer SA, Pendry JB, Starr AF, et al. Metamaterial Electromagnetic Cloak at Microwave Frequencies. *Science*. 2006 Nov ;314(5801) :977–980. Available from : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1133628>.
- [3] Narayana S, Sato Y. DC Magnetic Cloak. *Advanced Materials*. 2012 Jan ;24(1) :71–74. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201104012>.
- [4] Jacob Z, Alekseyev LV, Narimanov E. Optical Hyperlens : Far-field imaging beyond the diffraction limit. *Optics Express*. 2006 ;14(18) :8247. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-14-18-8247>.
- [5] Hoffman AJ, Alekseyev L, Howard SS, Franz KJ, Wasserman D, Podolskiy VA, et al. Negative refraction in semiconductor metamaterials. *Nature Materials*. 2007 Dec ;6(12) :946–950. Available from :

- <http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/nmat2033>.
- [6] Kwon DH, Werner PL, Werner DH. Optical planar chiral metamaterial designs for strong circular dichroism and polarization rotation. *Optics Express*. 2008 Aug;16(16) :11802. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-16-16-11802>.
- [7] Wang B, Zhou J, Koschny T, Soukoulis CM. Nonplanar chiral metamaterials with negative index. *Applied Physics Letters*. 2009 ;94(15) :151112. Available from : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/94/15/10.1063/1.3120565>.
- [8] Veselago VG. THE ELECTRODYNAMICS OF SUBSTANCES WITH SIMULTANEOUSLY NEGATIVE VALUES. *Soviet Physics Uspekhi*. 1968 Apr;10(4) :509–514. Available from : <http://stacks.iop.org/0038-5670/10/i=4/a=R04?key=crossref.49e6b8a483029417bb518fd3889a3ed3>.
- [9] Smith DR, Padilla WJ, Vier DC, Nemat-Nasser SC, Schultz S. Composite Medium with Simultaneously Negative Permeability and Permittivity. *Physical Review Letters*. 2000 May ;84(18) :4184–4187. Available from : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.4184>.
- [10] Pendry JB, Holden AJ, Stewart WJ, Youngs I. Extremely Low Frequency Plasmons in Metallic Mesostructures. *Physical Review Letters*. 1996 Jun ;76(25) :4773–4776. Available from : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.76.4773>.
- [11] Pendry JB, Holden AJ, Robbins DJ, Stewart WJ. Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena. *IEEE Transactions on*

- Microwave Theory and Techniques. 1999 Nov ;47(11) :2075–2084. Available from : <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=798002>.
- [12] Shelby RA. Experimental Verification of a Negative Index of Refraction. *Science*. 2001 Apr ;292(5514) :77–79. Available from : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1058847>.
- [13] Pendry JB. Negative Refraction Makes a Perfect Lens. *Physical Review Letters*. 2000 Oct ;85(18) :3966–3969. Available from : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.85.3966>.
- [14] Minkel J. Focus : Left-Handed Materials Debate Heats Up. *Phys Rev Focus*. 2002 ;9(23).
- [15] Valentine J, Zhang S, Zentgraf T, Ulin-Avila E, Genov DA, Bartal G, et al. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index. *Nature*. 2008 Sep ;455(7211) :376–379. Available from : <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature07247>.
- [16] Fang N. Sub-Diffraction-Limited Optical Imaging with a Silver Superlens. *Science*. 2005 Apr ;308(5721) :534–537. Available from : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1108759>.
- [17] Tetienne JP, Blanchard R, Yu N, Genevet P, Kats MA, Fan JA, et al. Dipolar modeling and experimental demonstration of multi-beam plasmonic collimators. *New Journal of Physics*. 2011 May ;13(5) :053057. Available from : <http://stacks.iop.org/1367-2630/13/i=5/a=053057?key=crossref.b54df1667017d8bed11a067888e351c7>.
- [18] Huang L, Chen X, MÃEhlenbernd H, Li G, Bai B, Tan Q, et al.

- Dispersionless Phase Discontinuities for Controlling Light Propagation. *Nano Letters*. 2012 Nov;12(11) :5750–5755. Available from : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl303031j>.
- [19] Genevet P, Lin J, Kats MA, Capasso F. Holographic detection of the orbital angular momentum of light with plasmonic photodiodes. *Nature Communications*. 2012 Dec;3 :1278. Available from : <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/ncomms2293>.
- [20] Stockman MI. Criterion for Negative Refraction with Low Optical Losses from a Fundamental Principle of Causality. *Physical Review Letters*. 2007 Apr;98(17). Available from : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.177404>.
- [21] Tassin P, Koschny T, Kafesaki M, Soukoulis CM. A comparison of graphene, superconductors and metals as conductors for metamaterials and plasmonics. *Nature Photonics*. 2012;6(4) :259–264.
- [22] Soukoulis CM, Zhou J, Koschny T, Kafesaki M, Economou EN. The science of negative index materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*. 2008 Jul;20(30) :304217. Available from : <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=30/a=304217?key=crossref.3b0dd2536d1fa0ee49e422a1277c9a6c>.
- [23] Meinzer N, Barnes WL, Hooper IR. Plasmonic meta-atoms and meta-surfaces. *Nature Photonics*. 2014 Nov;8(12) :889–898. Available from : <http://www.nature.com/doi/abs/10.1038/nphoton.2014.247>.
- [24] Minovich AE, Miroshnichenko AE, Bykov AY, Murzina TV, Neshev DN, Kivshar YS. Functional and nonlinear optical metasurfaces : Optical me-

- tasurfaces. *Laser & Photonics Reviews*. 2015 Mar;9(2) :195–213. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/lpor.201400402>.
- [25] Kang M, Feng T, Wang HT, Li J. Wave front engineering from an array of thin aperture antennas. *Optics Express*. 2012 Jul;20(14) :15882. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-20-14-15882>.
- [26] Harrer A, Schwarz B, Gansch R, Reiningner P, Detz H, Zederbauer T, et al. Plasmonic lens enhanced mid-infrared quantum cascade detector. *Applied Physics Letters*. 2014 Oct;105(17) :171112. Available from : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/105/17/10.1063/1.4901043>.
- [27] White JS, Veronis G, Yu Z, Barnard ES, Chandran A, Fan S, et al. Extraordinary optical absorption through subwavelength slits. *Optics Letters*. 2009 Mar;34(5) :686. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-34-5-686>.
- [28] Pendry JB, Schurig D, Smith DR. Controlling electromagnetic fields. *science*. 2006;312(5781) :1780–1782.
- [29] Ward AJ, Pendry JB. Refraction and geometry in Maxwell's equations. *Journal of Modern Optics*. 1996 Apr;43(4) :773–793. Available from : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09500349608232782>.
- [30] Rahm M, Roberts D, Pendry J, Smith D. Transformation-optical design of adaptive beam bends and beam expanders. *Optics Express*. 2008;16(15) :11555–11567.

- [31] Rahm M, Cummer SA, Schurig D, Pendry JB, Smith DR. Optical design of reflectionless complex media by finite embedded coordinate transformations. *Physical Review Letters*. 2008;100(6) :063903.
- [32] Chen H, Chan C, Sheng P. Transformation optics and metamaterials. *Nature materials*. 2010;9(5) :387–396.
- [33] Maxwell JC. *Solutions of problems*; 1854.
- [34] Merlin R. Maxwell fish-eye lens and the mirage of perfect imaging. *Journal of Optics*. 2011 Feb;13(2) :024017. Available from : <http://stacks.iop.org/2040-8986/13/i=2/a=024017?key=crossref.4f89ccd48f7b8dfb663c58b1928afef5>.
- [35] Wood R. *Physical Optics*. Macmillian, New York; 1905.
- [36] Luneburg R. TA, *Mathematical Theory of Optics*. Lecture Notes, Brown University. 1944;.
- [37] Mikaelian AL. Application of stratified medium for waves focusing. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1951;p. 569–571.
- [38] Fletcher A, Murphy T, Young A. Solutions of Two Optical Problems. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1954 Apr;223(1153) :216–225. Available from : <http://rspa.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rspa.1954.0110>.
- [39] Gao P, Yao B, Min J, Guo R, Zheng J, Ye T, et al. Parallel two-step phase-shifting point-diffraction interferometry for microscopy based on a pair of cube beamsplitters. *Optics Express*. 2011 Jan;19(3) :1930. Available from : <https://www.osapublishing.org/>

`abstract.cfm?URI=oe-19-3-1930`.

- [40] Atkinson LG, Houde-Walter SN, Moore DT, Ryan DP, Stagaman JM. Design of a gradient-index photographic objective. *Applied optics*. 1982;21(6) :993–998.
- [41] Atkinson LG, Downie JD, Moore DT, Stagaman JM, Voci LL. Gradient-index wide-angle photographic objective design. *Applied optics*. 1984;23(11) :1735–1741.
- [42] Kindred DS, Moore DT. Design, Fabrication, and Testing of a Gradient-Index Binocular Objective. *International Society for Optics and Photonics*; 1987. p. 108–110.
- [43] Sands PJ. Third-Order Aberrations of Inhomogeneous Lenses. *Journal of the Optical Society of America*. 1970 Nov;60(11) :1436.
- [44] Gibson D, Bayya S, Nguyen V, Sanghera J, Kotov M, Drake G. GRIN optics for multispectral infrared imaging; 2015. p. 94511P. Available from : <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.2177136>.
- [45] Gerchrnan MC. Specifications and manufacturing considerations of diamond machined optical components. *International Society for Optics and Photonics*; 1986. p. 36–55.
- [46] Chen Y, Allen Y, Klocke F, Pongs G, Demmer A. Manufacturing of Glass Diffractive Optics by Use of Molding Process; 2007. p. 15–20.
- [47] Gibson D, Bayya S, Sanghera J, Nguyen V, Scribner D, Maksimovic V, et al. Layered chalcogenide glass structures for IR lenses. In : *SPIE Defense+ Security*. *International Society for Optics and Photonics*; 2014.

p. 90702I–90702I–5.

- [48] Levy U, Abashin M, Ikeda K, Krishnamoorthy A, Cunningham J, Fainman Y. Inhomogenous Dielectric Metamaterials with Space-Variant Polarizability. *Physical Review Letters*. 2007 Jun ;98(24). Available from : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.243901>.
- [49] Chang TM, Guenneau S, Hazart J, Enoch S. Focussing light through a stack of toroidal channels in PMMA. *Optics Express*. 2011 Aug ;19(17) :16154. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-19-17-16154>.
- [50] ; Method of producing a refractive index gradient in glass. ; 1975.
- [51] Sinai P. Correction of Optical Aberrations by Neutron Irradiation. *Applied Optics*. 1971 Jan ;10(1) :99. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-10-1-99>.
- [52] Choy K. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in Materials Science*. 2003 ;48(2) :57–170. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642501000093>.
- [53] Nguyen KT, West JL. Photopolymerizable hydrogels for tissue engineering applications. *Biomaterials*. 2002 Nov ;23(22) :4307–4314. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142961202001758>.
- [54] Ohmi S, Sakai H, Asahara Y, Nakayama S, Yoneda Y, Izumitani T. Gradient-index rod lens made by a double ion-exchange process. *Applied Optics*. 1988 Feb ;27(3) :496. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-27-3-496>.

- [55] ; Multilayer polymer gradient index (GRIN) lenses. ; 2006.
- [56] Shalaev VM, Cai W, Chettiar UK, Yuan HK, Sarychev AK, Drachev VP, et al. Negative index of refraction in optical metamaterials. *Optics Letters*. 2005 Dec ;30(24) :3356. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-30-24-3356>.
- [57] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, Soukoulis CM, Linden S. Low-loss negative-index metamaterial at telecommunication wavelengths. *Optics Letters*. 2006 ;31(12) :1800–1802.
- [58] Dolling G, Enkrich C, Wegener M, Soukoulis CM, Linden S. Simultaneous negative phase and group velocity of light in a metamaterial. *Science*. 2006 ;312(5775) :892–894.
- [59] Chou SY. Nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*. 1996 Nov ;14(6) :4129. Available from : <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/jvstb/14/6/10.1116/1.588605>.
- [60] Chen Y, Tao J, Zhao X, Cui Z, Schwanecke AS, Zheludev NI. Nanoimprint lithography for planar chiral photonic meta-materials. *Microelectronic engineering*. 2005 ;78 :612–617.
- [61] Wu W, Yu Z, Wang SY, Williams RS, Liu Y, Sun C, et al. Midinfrared metamaterials fabricated by nanoimprint lithography. *Applied physics letters*. 2007 ;90(6) :063107.
- [62] Wu W, Kim E, Ponizovskaya E, Liu Y, Yu Z, Fang N, et al. Optical metamaterials at near and mid-IR range fabricated by nanoimprint lithography. *Applied Physics A*. 2007 ;87(2) :143–150.

-
- [63] Enkrich C, Perez Willard F, Gerthsen D, Zhou J, Koschny T, Soukoulis CM, et al. Focused Ion Beam Nanofabrication of Near Infrared Magnetic Metamaterials. *advanced materials*. 2005 ;17(21) :2547–2549.
- [64] Brueck S. Optical and interferometric lithography-Nanotechnology enablers. *Proceedings of the IEEE*. 2005 ;93(10) :1704–1721.
- [65] Fan W, Zhang S, Malloy K, Brueck S. Large-area, infrared nanophotonic materials fabricated using interferometric lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2005 ;23(6) :2700–2704.
- [66] Dolling G, Wegener M, Soukoulis CM, Linden S. Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength. *Optics Letters*. 2007 Jan ;32(1) :53. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-32-1-53>.
- [67] Chettiar UK, Kildishev AV, Yuan HK, Cai W, Xiao S, Drachev VP, et al. Dual-band negative index metamaterial : double negative at 813 nm and single negative at 772 nm. *Optics Letters*. 2007 ;32(12) :1671–1673.
- [68] N'Tsame Guilengui V, Cerutti L, Rodriguez JB, Tourni  E, Taliercio T. Localized surface plasmon resonances in highly doped semiconductors nanostructures. *Applied Physics Letters*. 2012 ;101(16) :161113. Available from : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/16/10.1063/1.4760281>.
- [69] Xiao S, Drachev VP, Kildishev AV, Ni X, Chettiar UK, Yuan HK, et al. Loss-free and active optical negative-index metamaterials. *Nature*. 2010 Aug ;466(7307) :735–738. Available from : <http://www.nature.com/doi/10.1038/nature09278>.

- [70] Liu N, Guo H, Fu L, Kaiser S, Schweizer H, Giessen H. Three-dimensional photonic metamaterials at optical frequencies. *Nature materials*. 2008;7(1) :31–37.
- [71] Yuan HK, Chettiar UK, Cai W, Kildishev AV, Boltasseva A, Drachev VP, et al. A negative permeability material at red light. *Optics Express*. 2007;15(3) :1076. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-15-3-1076>.
- [72] Jing F, Tong H, Kong L, Wang C. Electroless gold deposition on silicon(100) wafer based on a seed layer of silver. *Applied Physics A*. 2005 Feb;80(3) :597–600. Available from : <http://link.springer.com/10.1007/s00339-003-2236-z>.
- [73] Chi Y, Lay E, Chou TY, Song YH, Carty AJ. Deposition of Silver Thin Films Using the Pyrazolate Complex $[Ag(3,5-(CF_3)_2C_3HN_2)]_3$. *Chemical Vapor Deposition*. 2005 Apr;11(4) :206–212. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/cvde.200406351>.
- [74] Hermatschweiler M, Ledermann A, Ozin GA, Wegener M, Freymann G. Fabrication of Silicon Inverse Woodpile Photonic Crystals. *Advanced Functional Materials*. 2007 Sep;17(14) :2273–2277. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.200601074>.
- [75] Maruo S, Nakamura O, Kawata S. Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. *Optics Letters*. 1997 Jan;22(2) :132. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-22-2-132>.
- [76] Kawata S, Sun HB, Tanaka T, Takada K. Finer features for functional

- microdevices. *Nature*. 2001 Aug;412(6848) :697–698. Available from : <http://www.nature.com/doi/10.1038/35089130>.
- [77] Haske W, Chen VW, Hales JM, Dong W, Barlow S, Marder SR, et al. 65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography. *Optics Express*. 2007;15(6) :3426. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-15-6-3426>.
- [78] Gansel JK, Thiel M, Rill MS, Decker M, Bade K, Saile V, et al. Gold Helix Photonic Metamaterial as Broadband Circular Polarizer. *Science*. 2009 Sep;325(5947) :1513–1515. Available from : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1177031>.
- [79] Wu MH, Whitesides GM. Fabrication of two-dimensional arrays of microlenses and their applications in photolithography. *Journal of Micromechanics and Microengineering*. 2002 Nov;12(6) :747–758. Available from : <http://stacks.iop.org/0960-1317/12/i=6/a=305?key=crossref.b57865c89aa60868e584c743dbce2144>.
- [80] Tomlinson WJ. Applications of GRIN-rod lenses in optical fiber communication systems. *Applied Optics*. 1980 Apr;19(7) :1127. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ao-19-7-1127>.
- [81] Thienpont H, Debaes C, Baukens V, Ottevaere H, Vynck P, Tuteleers P, et al. Plastic microoptical interconnection modules for parallel free-space interand intra-MCM data communication. *Proceedings of the IEEE*. 2000 Jun;88(6) :769–779. Available from : <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=867691>.

- [82] Arai J, Okano F, Hoshino H, Yuyama I. Gradient-index lens-array method based on real-time integral photography for three-dimensional images. *Applied Optics*. 1998 Apr ;37(11) :2034. Available from : <https://www.osapublishing.org/ao/abstract.cfm?uri=ao-37-11-2034>.
- [83] Knittel J, Schnieder L, Buess G, Messerschmidt B, Possner T. Endoscope-compatible confocal microscope using a gradient index-lens system. *Optics Communications*. 2001 Feb ;188(5-6) :267–273. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030401800011640>.
- [84] Xie T, Guo S, Chen Z, Mukai D, Brenner M. GRIN lens rod based probe for endoscopic spectral domain optical coherence tomography with fast dynamic focus tracking. *Optics Express*. 2006 ;14(8) :3238. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-14-8-3238>.
- [85] Bentley JL, Olson C. Field guide to lens design. No. 27 in SPIE field guides. Bellingham, Wash : SPIE Press ; 2012.
- [86] Delage A, Janz S, Xu DX, Dalacu D, Lamontagne B, Bogdanov AL. Graded-index coupler for microphotonic SOI waveguides ; 2004. p. 204–212. Available from : <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1319463>.
- [87] Janz S, Cheben P, Dalacu D, Delge A, Densmore A, Lamontagne B, et al. Microphotonic Elements for Integration on the Silicon-on-Insulator Waveguide Platform. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2006 Nov ;12(6) :1402–1415. Available from : <http://ieeexplore>.

- ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=4026546.
- [88] Janz S, Bogdanov A, Cheben P, Del'Áege A, Lamontagne B, Picard MJ, et al. Silicon-based Integrated Optics : Waveguide Technology to Microphotonics. MRS Proceedings. 2004 Jan;832. Available from : http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400075205.
- [89] Kress BC, Meyrueis P. Applied digital optics : from micro-optics to nanophotonics. Chichester : Wiley ; 2009.
- [90] Yulin L, Tonghai L, Guohua J, Baowen H, Junmin H, Lili W. Research on micro-optical lenses fabrication technology. Optik - International Journal for Light and Electron Optics. 2007 Aug;118(8) :395–401. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0030402606001288>.
- [91] Bird D, Gu M. Two-photon fluorescence endoscopy with a micro-optic scanning head. Optics Letters. 2003 Sep;28(17) :1552. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-28-17-1552>.
- [92] Cheben P, Xu DX, Janz S, Densmore A. Subwavelength waveguide grating for mode conversion and light coupling in integrated optics. Optics Express. 2006;14(11) :4695. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-14-11-4695>.
- [93] Lee WM, Yun SH. Adaptive aberration correction of GRIN lenses for confocal endomicroscopy. Optics Letters. 2011 Dec;36(23) :4608. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-36-23-4608>.

- [94] Yi J, Burokur SN, de Lustrac A. Conceptual design of a beam steering lens through transformation electromagnetics. *Optics Express*. 2015 May;23(10) :12942. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-23-10-12942>.
- [95] Yang R, Wang Z, Su H, Yang Y, Lei Z. Bi-functional Fresnel zone plate from transformation optics. *Journal of Optics*. 2015 Jul;17(7) :075602. Available from : <http://stacks.iop.org/2040-8986/17/i=7/a=075602?key=crossref.dfbd220ec98ced472d6b1e2ad1834296>.
- [96] Rahm M, Schurig D, Roberts DA, Cummer SA, Smith DR, Pendry JB. Design of electromagnetic cloaks and concentrators using form-invariant coordinate transformations of Maxwell's equations. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*. 2008 Apr;6(1) :87–95. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1569441007000375>.
- [97] Chang TM, Guenneau S, Hazart J, Enoch S. Focussing light through a stack of toroidal channels in PMMA. *Optics Express*. 2011 Aug;19(17) :16154. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-19-17-16154>.
- [98] Chang TM, Dupont G, Enoch S, Guenneau S. Enhanced control of light and sound trajectories with three-dimensional gradient index lenses. *New Journal of Physics*. 2012 Mar;14(3) :035011. Available from : <http://stacks.iop.org/1367-2630/14/i=3/a=035011?key=crossref.3c4a5d20a8c1f30a6e923d0a114373ee>.
- [99] Kapron FP. Geometrical Optics of Parabolic Index-Gradient Cy-

- lindrical Lenses. *Journal of the Optical Society of America*. 1970 Nov ;60(11) :1433. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-60-11-1433>.
- [100] Braun MM, Pilon L. Effective optical properties of non-absorbing nanoporous thin films. *Thin Solid Films*. 2006 Feb ;496(2) :505–514. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609005014045>.
- [101] Garahan A, Pilon L, Yin J, Saxena I. Effective optical properties of absorbing nanoporous and nanocomposite thin films. *Journal of Applied Physics*. 2007 ;101(1) :014320. Available from : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/101/1/10.1063/1.2402327>.
- [102] Navid A, Pilon L. Effect of polarization and morphology on the optical properties of absorbing nanoporous thin films. *Thin Solid Films*. 2008 Apr ;516(12) :4159–4167. Available from : <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007018378>.
- [103] García-Meca C, Hurtado J, Martín J, Martínez A, Dickson W, Zayats AV. Low-Loss Multilayered Metamaterial Exhibiting a Negative Index of Refraction at Visible Wavelengths. *Physical Review Letters*. 2011 Feb ;106(6). Available from : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.067402>.
- [104] Dolling G, Wegener M, Soukoulis CM, Linden S. Negative-index metamaterial at 780 nm wavelength. *Optics Letters*. 2007 Jan ;32(1) :53. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-32-1-53>.

- [105] Tetreault N, Von Freymann G, Deubel M, Hermatschweiler M, Perez Willard F, John S, et al. New Route to Three-Dimensional Photonic Bandgap Materials : Silicon Double Inversion of Polymer Templates. *Advanced Materials*. 2006 Feb;18(4) :457–460. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200501674>.
- [106] Sun HB, Matsuo S, Misawa H. Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin. *Applied Physics Letters*. 1999;74(6) :786. Available from : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/74/6/10.1063/1.123367>.
- [107] Guo R, Xiao S, Zhai X, Li J, Xia A, Huang W. Micro lens fabrication by means of femtosecond two photon photopolymerization. *Optics Express*. 2006;14(2) :810. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-14-2-810>.
- [108] Xu BB, Xia H, Niu LG, Zhang YL, Sun K, Chen QD, et al. Flexible Nanowiring of Metal on Nonplanar Substrates by Femtosecond-Laser-Induced Electroless Plating. *Small*. 2010 Aug;6(16) :1762–1766. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/smll.201000511>.
- [109] Rill MS, Plet C, Thiel M, Staude I, von Freymann G, Linden S, et al. Photonic metamaterials by direct laser writing and silver chemical vapour deposition. *Nature Materials*. 2008 Jul;7(7) :543–546. Available from : <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat2197>.
- [110] Rill MS, Kriegler CE, Thiel M, von Freymann G, Linden S, Wegener M. Negative-index bianisotropic photonic metamaterial fabricated

- by direct laser writing and silver shadow evaporation. *Optics Letters*. 2009 Jan;34(1) :19. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-34-1-19>.
- [111] Ergin T, Stenger N, Brenner P, Pendry JB, Wegener M. Three-Dimensional Invisibility Cloak at Optical Wavelengths. *Science*. 2010 Apr;328(5976) :337–339. Available from : <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1186351>.
- [112] Zukauskas A, Matulaitiene I, Paipulas D, Niaura G, Malinauskas M, Gadonas R. Tuning the refractive index in 3D direct laser writing lithography : towards GRIN microoptics : Tuning the refractive index in 3D direct laser writing lithography. *Laser & Photonics Reviews*. 2015 Nov;9(6) :706–712. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/lpor.201500170>.
- [113] Lehar OP, Spak MA, Meyer S, Dammel RR, Brodsky CJ, Willson CG. Resist rehydration during thick film processing; 2001. p. 463–474. Available from : <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=910013>.
- [114] Kloosterboer JG, Lijten GFCM, Boots HMJ. Network formation by chain crosslinking photopolymerization and some applications in electronics. *Makromolekulare Chemie Macromolecular Symposia*. 1989 Jan;24(1) :223–230. Available from : <http://doi.wiley.com/10.1002/masy.19890240123>.
- [115] Fouassier JP, Lalevee J. Photoinitiators for polymer synthesis : scope, reactivity and efficiency. Weinheim : Wiley-VCH-Verl; 2012.

- [116] Park SH, Lim TW, Yang DY, Kim RH, Lee KS. Improvement of spatial resolution in nano-stereolithography using radical quencher. *Macromolecular Research*. 2006 Oct;14(5) :559–564. Available from : <http://link.springer.com/10.1007/BF03218724>.
- [117] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited]. *Optical Materials Express*. 2011 Aug;1(4) :614. Available from : <https://www.osapublishing.org/ome/abstract.cfm?uri=ome-1-4-614>.
- [118] Hell SW, Wichmann J. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission : stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *Optics Letters*. 1994 Jun;19(11) :780. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-19-11-780>.
- [119] Klar TA, Hell SW. Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy. *Optics Letters*. 1999 Jul;24(14) :954. Available from : <https://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=ol-24-14-954>.
- [120] Fischer J, Wegener M. Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy [Invited]. *Optical Materials Express*. 2011 Aug;1(4) :614. Available from : <https://www.osapublishing.org/ome/abstract.cfm?uri=ome-1-4-614>.
- [121] Steele JM, Liu Z, Wang Y, Zhang X. Resonant and non-resonant generation and focusing of surface plasmons with circular gratings. *Optics Express*. 2006;14(12) :5664. Available from : <https://www.osapublishing.org/oe/abstract.cfm?uri=oe-14-12-5664>.
- [122] Aleksandrov AP, Babin AA, Kiselev AM, Kulagin DI, Lozhkarev VV,

- Stepanov AN. Formation of microstructures in As_2S_3 by a femtosecond laser pulse train. *Quantum Electronics*. 2001 May ;31(5) :398–400. Available from : <http://stacks.iop.org/1063-7818/31/i=5/a=A08?key=crossref.c6c238a4911100a2dd80dff6d7cb38cd>.
- [123] Wong SH, Thiel M, Brodersen P, Fenske D, Ozin GA, Wegener M, et al. Highly Selective Wet Etch for High-Resolution Three-Dimensional Nanostructures in Arsenic Sulfide All-Inorganic Photoresist. *Chemistry of Materials*. 2007 Aug ;19(17) :4213–4221. Available from : <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm070756y>.
- [124] Schubert M. Infrared ellipsometry on semiconductor layer structures : phonons, plasmons, and polaritons. No. 209 in Springer tracts in modern physics Solid-state physics. Berlin : Springer ; 2004.

Johnny MOUGHAMES

Doctorat : Matériaux, Mécanique, Optique et Nanotechnologie

Année 2016

Micro-concentrateurs de lumière à base de métamatériaux polymères pour la détection infrarouge

Dans cette thèse, nous développons des micro-concentrateurs de lumière en vue d'applications dans l'infrarouge. Les optiques, plates, de dimensions comparables à la longueur d'onde, sont formées d'une couche micronique de métamatériau, constituée de polymère structuré par des trous d'air. Une focalisation dans la zone de Fresnel des structures est recherchée en réalisant un gradient d'indice, obtenu en variant le diamètre des inclusions d'air (de $\lambda/20$ à $\lambda/8$). Des simulations électromagnétiques sont d'abord effectuées pour valider un design. La fabrication de ces concentrateurs repose sur la structuration d'une couche de photo-résine à l'aide d'une technique de lithographie optique 3D à deux photons. Les mesures obtenues par l'imagerie infrarouge des structures montrent l'obtention d'une focalisation en accord avec les simulations pour un volume de concentrateur de $1,5 \lambda^3$, en dépit de l'absorption résiduelle de la résine choisie. Les structures proposées sont invariantes dans la direction axiale et peu épaisses, et peuvent donc être transférées dans d'autres types de matériaux ayant des indices de réfraction plus importants, comme le silicium. Les structures proposées peuvent également servir de plateforme pour réaliser un confinement sub-longueur d'onde par l'ajout d'antennes plasmoniques.

Mots clés : métamatériaux - lentilles (optiques) - nanophotonique - microfabrication - photopolymères - photolithographie - gravure par plasma - imagerie infrarouge.

Wavelength-scale Light Concentrators made of Polymer Metamaterials for Infrared Applications

In this thesis, we develop flat light concentrators for infrared applications. The structures have dimensions comparable with the wavelength and are made of a metamaterial layer (few microns) made of polymer with air holes inclusions. Light focusing in the Fresnel zone of the structures is achieved by a gradient index profile obtained by chirping the holes diameter (from $\lambda/20$ to $\lambda/8$). Electromagnetic simulations are first performed to validate a design. The fabrication of these concentrators is then made by direct laser writing using a 3D two-photon lithography technique. Infrared imaging of the structures reveals a clear focusing of the infrared light for concentrators volume as small as $1.5 \lambda^3$, in agreement with the electromagnetic simulations. Considering that the metamaterial concentrator slabs are invariant in the axial direction and not too thick, similar structures can be transferred in transparent substrates such as silicon using deep reactive ion etching. A subwavelength light confinement can also be exploited by adding plasmonic antenna on the top surface of the flat concentrators.

Keywords: metamaterials - lenses - nanophotonics - microfabrication - photopolymers - photolithography - plasma etching - infrared imaging.

Thèse réalisée en partenariat entre :

