



HAL
open science

Etude d'architectures microstructurées guide d'onde canal / réseau de diffraction élaborées par voie sol-gel

Ibtihel Marzouk

► **To cite this version:**

Ibtihel Marzouk. Etude d'architectures microstructurées guide d'onde canal / réseau de diffraction élaborées par voie sol-gel. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2023. Français. NNT : 2023GRALI040 . tel-04207104

HAL Id: tel-04207104

<https://theses.hal.science/tel-04207104>

Submitted on 14 Sep 2023

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux, Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés, Production

Spécialité : 2MGE - Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie

Unité de recherche : Laboratoire des matériaux et du génie physique

Etude d'architectures microstructurées fluorescentes guide d'onde canal / réseau de diffraction élaborées par voie sol-gel

Study of microstructured fluorescent architectures channel waveguide / diffraction grating developed by sol-gel

Présentée par :

Ibtihel MARZOUK

Direction de thèse :

Michel LANGLET

DIRECTEUR DE RECHERCHE, Université Grenoble Alpes

Directeur de thèse

David RIASSETTO

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Davide BUCCI

MAITRE DE CONFERENCES, Université Grenoble Alpes

Co-encadrant de thèse

Rapporteurs :

Audrey POTDEVIN

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Sandrine PERRUCHAS

CHARGE DE RECHERCHE HDR, Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel

Thèse soutenue publiquement le **19 juin 2023**, devant le jury composé de :

Michel LANGLET

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Alpes

Directeur de thèse

Audrey POTDEVIN

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

Rapporteuse

Sandrine PERRUCHAS

CHARGE DE RECHERCHE HDR, CNRS délégation Bretagne et Pays de la Loire

Rapporteuse

Isabelle GAUTIER-LUNEAU

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Institut Néel de Grenoble

Présidente

Invités :

David RIASSETTO

MAITRE DE CONFERENCES, Grenoble-INP

Davide BUCCI

MAITRE DE CONFERENCES, IMEP-LAHC



« En avant toutes ! »

-Sheryl SANDBERG-

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse est issu d'une collaboration entre deux laboratoires : le LMGP et l'IMEP-LAHC. Je tiens tout d'abord à remercier Madame Carmen Jiménez et Monsieur Franz Bruckert, directeurs successifs de LMGP, ainsi que Mesdames Anne Kaminski et Elise GHIBAUDO, directrices successives de l'IMEP-LAHC, pour m'avoir accueilli dans ces deux laboratoires.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Labex CEMAM, nous sommes très reconnaissants de votre soutien financier qui nous permettra de poursuivre ce projet de thèse.

Une thèse n'en serait pas une sans ses directeurs. Pour celle-ci ils étaient trois : Michel, David et Davide. En premier lieu je voudrais exprimer mes profondes reconnaissances à mon directeur de thèse Michel LANGLET pour m'avoir fait confiance pour réaliser ce travail de thèse. J'ai énormément appris avec lui tout au long de ma thèse, merci à lui d'avoir été disponible pour me transmettre ses connaissances et toutes ses techniques secrètes tant en manips et en science d'une manière générale. Enfin, tes nombreuses relectures et corrections de ce manuscrit m'ont été d'une aide précieuse. Pour tout cela, merci encore. Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à David RIASSETTO pour avoir co-encadré ce travail de thèse. Ta pluridisciplinarité scientifique et tes idées m'ont beaucoup aidé pour mieux gérer le travail. Merci pour ton support, ton aide, ta grande capacité d'écoute et ta disponibilité malgré ton emploi du temps chargé. Tu as toujours (oui, toujours) été pertinent, capable d'envisager les choses sous différents angles et m'ont livré tes conseils avec humour. Ton optimisme dans certains moments difficiles de ce travail m'emplit d'espoir. Je tiens également à remercier Davide BUCCI pour avoir co-encadré la partie optique de ce travail. Merci de m'avoir passé le savoir-faire de mettre en place le banc optique et m'expliquer toute la complexité de la photonique. Tu m'as fourni un soutien inestimable. Ce fut un plaisir de travailler avec toi.

Je remercie les deux rapportrices Madame Audrey POTDEVIN de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et Madame Sandrine PERRUCHAS de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel pour avoir accepté de juger ce travail. J'adresse également toute ma reconnaissance à Madame Isabelle GAUTIER-LUNEAU de l'Institut Néel à Grenoble pour avoir accepté la présidence du jury.

De nombreuses personnes ont contribué à cette réussite sur laquelle se fonde ce travail. Sans leurs contributions quotidiennes au sein du laboratoire, ces trois années ne se seraient pas aussi bien passées. Un grand merci à : Serge QUESSADA, Matthieu JOUVERT, Hervé ROUSSEL, Nadjib MEDJALDI, Michèle San Martin, Josiane Viboud et Annie Ducher (j'ai beaucoup apprécié les temps d'échanges que nous avons eus tout au long de ces années !) pour le LMGP ; Martine GRI, Gregory GROSA pour l'IMEP-LAHC et Valentine BOLCATO pour le CIME-Nanotech.

Cette aventure a commencé au LMGP en Mars 2019 par un stage de M2, dans l'équipe CLeFS avec qui j'ai partagé de très bons moments. Merci à vous Morgane (pour m'avoir transmis tout le savoir sol-gel antérieur à mon arrivée), Huy (thank you for all of the good times we've shared so far and the endless talking in CLeFS room!), Youngjin, Shruti (i will miss you girl! Take care and wish you all the best in your future!), Aubry (félicitations encore une fois pour ta thèse) et ma stagiaire Ilham (d'avoir avancer le travail pendant ma troisième année). Je tiens à remercier également tous les doctorants et postdocs de LMGP parmi lesquels : Dorina (j'espère que tu passes du bon moment à Tokyo!), Chiara, Abdou, Chieu, Guislain, Guillaume, Octavio (pour ton aide précieux dans le domaine de

microfluidique), Marco, Zahra (je te souhaite que de succès dans ta vie professionnelle ainsi que personnelle, tiens bon !), Petros (je suis ravie de faire ta connaissance), Rosa (J'ai beaucoup apprécié les moments partagés «les thés ! »), Khan (je te souhaite le meilleur pour tes projets futurs, peut-être on se verra à Bo... avec Huy. N'oublie pas mon conseil : ne cherches pas l'argent, l'argent te cherche !!!!), Laurent (merci pour l'ambiance amicale au bureau avec Antoine qui m'embête toujours ... !), Etienne, Mouncif, Adeel, Ambeer, Adrien, Camille et Aditya.

J'ai la chance d'être entourée d'amis affectionnés et pas seulement dans le cadre de ce projet. Je suis immensément reconnaissante à mes amis d'enfance Asma CHRITI, Hiba BRIKI, Chawki KHOUJA, Khadija JAWADI, ainsi qu'à mes amis plus proches, connus à l'âge adulte, Imen NAJJAR, Rihab SELMI, Nadya SBOUI, Imen SHIRI (tu es une sœur !), Hadhemi GARBOUGE, Wissal REKIK, Ihssen MAKKI, Emna KHMIRI, Rihab ROUAG (Canada te va très bien, bon courage ma belle !), Marwa HAWAM (tes beaux messages à chaque fois me réchauffent le cœur !), Rim DORAI (keep going girl ...) et KODS GRISSA /Abdelkodous NACIB (vous êtes ma deuxième famille en France).

Le soutien sans faille de ma famille a servi d'assise à ma vie. J'exprime ici ma plus profonde gratitude à ceux que j'aime tant : mes parents Fatma SAYARI et Ali MARZOUK, mes deux beaux gosses Baha EDDINE MARZOUK et Mohamed MARZOUK. Mes parents étaient l'un et l'autre des modèles à mes yeux, et m'ont toujours laissée choisir mon destin. Je ne me suis jamais demandé si « je devais » ou si « je ne devais pas » faire telle ou telle chose parce que j'étais une femme. Mes parents m'ont toujours encouragée à donner le meilleur de moi-même, comme ils l'ont fait pour mes frères. Ainsi ma tante Leila SAYARI pour son amour inconditionnel (tu es notre deuxième maman !).

J'étais une enfant de 7 ans qui rêvait de pouvoir ... et de devenir ... un jour. J'aimais et j'aime toujours le genre de femme fonceuse, passionnée, courageuse, forte et déterminée. Aujourd'hui, je suis très reconnaissante et bénie d'être ici avec autant de réalisations incroyables. Mais une chose est sûre, j'ai eu le pouvoir de créer mon propre destin. J'essaie de visualiser chaque chose dans ma vie, pas seulement y croire mais vraiment le ressentir avec chaque cellule de mon corps. Et je veux juste m'envoyer un message : sois dans le moment présent, oublies ce qui est arrivé dans le passé. Le futur est quelque chose qui va arriver. Mais si tu veux un avenir meilleur, crées-le. Prends les moyens dans tes mains, crois-le et crées-le. Je reviendrai à lire cette promesse chaque 5 ans, SEE YOU THERE !

Merci à toi le lecteur !

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Contexte général	4
1. Capteurs d'oxygène dissous – Etat de l'art	5
1.1 Capteurs électrochimiques.....	5
1.2 Capteurs chimiques optiques	6
2. Détection de l'oxygène dissous par luminescence.....	7
2.1 Processus fondamentaux de la luminescence.....	7
2.2 Interaction entre la molécule d'oxygène et la luminescence	9
3. Principe des mesures d'OD par luminescence	10
4. Matrices et luminophores utilisés pour la détection d'OD	12
5. Approche traditionnelle : mesure de fluorescence sur couche mince	14
6. Nouvelles alternatives	15
6.1 Généralités sur les guides d'onde	15
6.2 Fibre optique	15
6.3 Guide planaire	17
6.3.1 Propagation lumineuse dans un guide planaire	18
6.3.2 Autres phénomènes mis en jeu.....	22
6.3.2.1 Réfraction lumineuse	22
6.3.2.2 Pertes optiques.....	23
6.4 Confinement de la lumière dans une structure en guide canal	24
7. Couplage/découplage de la lumière dans un guide	25
7.1 Définitions et différents types de couplage	25
7.2 Théorie simplifiée du couplage via un réseau de diffraction	27
8. Conclusion	29
Bibliographie.....	30
Chapitre II : Procédures expérimentales.....	33
1. Synthèse par voie sol-gel.....	34
1.1. Généralités	34
1.2. Elaboration du sol.....	36
1.3. Elaboration des films minces.....	38
1.4. Résine photosensible inorganique	39

2.	Photolithographie.....	40
3.	Techniques de caractérisation opto-géométrique.....	41
3.1.	Microscopie optique.....	41
3.2.	Microscopie à force atomique	41
3.3.	Profilométrie optique.....	42
3.4.	Ellipsométrie spectroscopique	43
4.	Conclusion	44
	Bibliographie.....	45

Chapitre III : Protocole d'élaboration des réseaux et guides dans une résine TiBzAc 47

1.	Protocole sol-gel.....	48
1.1.	Synthèse d'une résine à base de TiO_2	48
1.2.	Procédure de dépôt et traitements.....	50
1.2.1.	Etudes antérieures	50
1.2.2.	Problématiques de développement des réseaux de diffraction	52
2.	Adaptation du protocole de gravure des réseaux.....	55
2.1.	Considérations générales	55
2.2.	Optimisation des températures de traitement thermique.....	56
2.2.1.	Etude de nouveaux post-traitements.....	56
2.2.2.	Etude de nouveaux prétraitements	57
2.2.3.	Conclusion	60
2.3.	Influence de l'humidité sur le développement des réseaux de diffraction	62
2.4.	Optimisation de la durée de rotation par spin-coating.....	65
3.	Conclusion	67
	Bibliographie.....	69

Chapitre IV : Evaluations d'une première architecture guide – réseau simplifiée 70

1.	Gravure des réseaux en entrée du guide	71
2.	Mesures de fluorescence en régime non guidé	72
3.	Mesures de fluorescence en régime guidé avec excitation en face avant	75
3.1.	Présentation du banc optique.....	75
3.2.	Influence de la longueur et largeur des guides	78
3.3.	Influence du positionnement de la fibre.....	81
3.3.1.	Positionnement vertical	81
3.3.2.	Positionnement longitudinal	84
3.4.	Comparaison avec une détection par photodiode.....	86

4. Mesures de fluorescence en régime guidé avec excitation en face arrière.....	88
5. Conclusion	92
Bibliographie.....	94

Chapitre V : Etude d'une architecture avec des réseaux de diffraction en entrée et en sortie de guide 95

1. Gravure des réseaux en entrée et en sortie du guide.....	96
1.1. Etudes préliminaires.....	96
1.2. Design d'un nouveau masque de photolithographie.....	99
2. Adaptation du banc optique.....	100
3. Injection / extraction du signal à partir de la face arrière.....	101
3.1. Mesures de fluorescence avec positionnement variable de la fibre optique.....	102
3.2. Mesures de fluorescence avec positionnement fixé de la fibre optique	106
4. Installation d'un nouveau banc optique au LMGP	108
5. Conclusion	110
Bibliographie.....	111

Chapitre VI : Intégration de l'architecture guidante dans un système micro-fluidique.....112

1. Conception d'une première cellule micro-fluidique	113
2. Mesures d'OD par sonde électrochimique.....	115
2.1. Protocole de mesure	115
2.2. Etudes expérimentales.....	116
2.2.1. Mesures d'OD sans et avec agitation magnétique.....	116
2.2.2. Autres mesures.....	118
2.2.3. Mesures avec bullage d'azote	120
3. Premières mesures de fluorescence en cellule micro-fluidique	121
4. Nouvelles mesures et discussion.....	126
5. Conclusion	128
Bibliographie.....	130

Conclusion générale et perspectives131

Bibliographie.....	135
--------------------	-----

Annexes136

Annexe 1.....	137
Annexe 2.....	138

Annexe 3.....	139
Annexe 4.....	140
Annexe 5.....	143
Annexe 6.....	146
Liste des figures et tableaux.....	147
Liste des tableaux.....	150
Listes des productions scientifiques	151

Introduction générale

Le dioxygène (O_2) est une espèce extrêmement importante dans les systèmes biologiques car il joue un rôle crucial dans le comportement et la viabilité de nombreux types de cellules. Il est présent dans l'air mais aussi dans l'eau. Par exemple, du fait de la photosynthèse des algues et plantes aquatiques, ou encore en raison des échanges entre l'air et l'eau dus à des mouvements et turbulences, des molécules libres d' O_2 peuvent diffuser dans l'eau. Contrairement à l'air, qui contient environ 21% d'oxygène, l'eau contient une très faible fraction d'oxygène dissous (OD). Dans ce cas, l'OD est généralement exprimé en milligrammes par litre (mg/L), en parties par million (ppm) ou en pourcentage de saturation. Au niveau de la mer, les concentrations typiques d'OD dans une eau douce saturée à 100 % iront de 7,56 mg/L (ou 7,56 parties d'oxygène dans 1 000 000 parties d'eau) à 30 degrés Celsius jusqu'à 14,62 mg/L à zéro degré Celsius. Presque tous les organismes, en particulier dans la vie aquatique, consomment de l' O_2 mais dans des quantités différentes selon leurs besoins. Certains d'entre eux ont besoin de faibles concentrations, ce qui peut représenter par contre une situation d'hypoxie pour d'autres qui sont plus demandeurs d' O_2 . Par exemple, les poissons de fond, les crabes, les huîtres et les vers ont besoin de quantités minimales d'oxygène (1-6 mg/L), tandis que les poissons d'eau peu profonde ont besoin de niveaux plus élevés (4-15 mg/L). En fonction de multiples paramètres d'origine naturelle et humaine tels que la température, la photosynthèse et les consommations de l'organisme, la concentration d'OD peut changer dans l'eau et, pour cette raison, il est important d'en opérer la surveillance par des mesures dans des conditions reproductibles. De nos jours, de nombreuses recherches portent donc sur le développement de capteurs non invasifs, jetables, pouvant être fabriqués dans des dimensions microscopiques et, combinés avec des paramètres biochimiques, permettant le suivi in-situ de l'oxygène dissous. Ces capteurs adressent tout particulièrement le suivi de cultures cellulaires pour le biomédical ou dans l'industrie pharmaceutique.

Les premiers travaux sur les capteurs d'oxygène se sont essentiellement concentrés sur les capteurs à électrodes de type Clark qui détectent un flux de courant causé par la réduction de l'oxygène. De tels capteurs ont été miniaturisés et intégrés à des dispositifs micro-fluidiques pour surveiller la consommation d'oxygène des cellules biologiques. La miniaturisation de tels dispositifs nécessite des électrodes microscopiques, et ce type de capteur consomme l'oxygène (et nécessite donc une agitation de l'échantillon pour des mesures précises), est facilement contaminé par le contenu de l'échantillon, et il nécessite une connexion électrique entre les électrodes du capteur et le milieu à caractériser. Ces facteurs présentent plusieurs inconvénients importants pour les systèmes de culture en cellules micro-fluidiques. Par conséquent, les développements récents se sont portés sur l'intégration de capteurs optiques dans des systèmes micro-fluidiques. Ces capteurs présentent l'avantage d'être facilement miniaturisés, ne sont pas facilement contaminés, ne nécessitent pas de contact physique entre le capteur et le détecteur optique, et ils ne consomment pas d'oxygène. Les capteurs optiques ont fait l'objet d'une recherche intensive au cours des dernières décennies dans les domaines de l'industrie pharmaceutique et du biomédical. En particulier, les capteurs chimiques optiques (CO) intégrés sont des dispositifs miniaturisés possédant la capacité de surveiller en temps réel différents paramètres physicochimiques comme par exemple le pH ou la concentration en OD qui

sont deux indicateurs importants à contrôler dans des milieux de culture cellulaire. La plupart des capteurs CO fonctionnent sur le principe d'extinction réversible de la luminescence d'un indicateur luminescent ou luminophore. Typiquement, un capteur chimique optique est constitué d'un luminophore organique ou organométallique (suivant l'espèce à détecter), d'une matrice ou d'un substrat permettant d'immobiliser ce luminophore et d'une plateforme de transduction comportant un système d'excitation (LED, laser, fibre optique) et de détection (photodiode). Le principe repose sur des variations du signal de luminescence (intensité ou durée de vie dans l'état excité) lorsque le luminophore, incorporé dans la matrice perméable aux espèces gazeuses ou ioniques et excité à une longueur d'onde adéquate, est mis en contact avec l'espèce à détecter.

Ces dernières années ont été marquées par de nombreuses recherches consacrées à des dispositifs optiques basés sur des couches minces synthétisées par voie sol-gel. Ces études montrent que, comparées à des matrices polymériques traditionnelles, des matrices inorganiques élaborées par voie sol-gel présentent de nombreux avantages en termes de qualité optique (meilleure transparence optique), durabilité (meilleure stabilité chimique, thermique et mécanique) et fonctionnalité. L'intégration de couche mince dans des dispositifs miniaturisés pose toutefois certains problèmes comme par exemple une limitation en sensibilité de détection du signal collecté. Pour cette raison, des biocapteurs miniaturisés fonctionnant en mode guidé ont souvent été proposés dans la littérature sous la forme de plateformes micro-fluidiques inspirées de l'optique intégrée ou de la photonique. L'exemple le plus commun de composant en optique intégrée et en photonique est le guide d'onde canal, où le confinement (latéral et vertical) de la lumière découle d'un contrôle approprié des dimensions (largeur et hauteur) du cœur du guide et d'un écart d'indice de réfraction suffisamment élevé entre d'une part le cœur et d'autre part le substrat et le milieu externe. Dans ce contexte, la thèse vise à développer une architecture micro-structurée guidante élaborée par voie sol-gel et à l'intégrer dans un système micro-fluidique dédié à la détection optique d'OD. L'architecture envisagée est basée sur l'encapsulation du fluorophore tris(4,7-diphényl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II), ou Rudpp, dans une matrice sol-gel micro-structurée à base de TiO₂. Le Rudpp a été identifié comme le composé le plus approprié en termes de longueurs d'onde d'excitation et d'émission, de stabilité chimique et de capacité d'extinction par l'oxygène. Notre architecture est donc basée sur l'élaboration de guides d'onde canaux dopés au Rudpp. Dans ce cas, toute la problématique repose sur la difficulté de réaliser un couplage et un découplage lumineux efficace avec le guide d'onde. De nombreuses approches permettent de répondre à cette problématique, parmi lesquelles l'utilisation de réseaux de diffraction (ou coupleurs diffractant) en entrée et en sortie de guide. Ces réseaux nécessitent l'élaboration de structures périodiques composées de motifs de faible dimensionnalité (idéalement une périodicité proche de la longueur d'onde de travail). Toute l'originalité des études détaillées dans ce manuscrit repose donc sur l'élaboration d'une architecture composée de guides d'onde canaux dopés au Rudpp et munis de réseaux de diffraction en entrée et en sortie, le tout entièrement élaboré par voie sol-gel.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP) et l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique - Laboratoire d'Hyperfréquence et de Caractérisation (IMEP-LAHC), deux laboratoires de Grenoble-INP. Le groupe CLeFS du LMGP a développé depuis les années 1990 des procédés de dépôt et de structuration de couches minces à base de dioxyde de titane qui seront exploités dans ce travail. L'IMEP-LAHC possède quant à lui des compétences très fortes dans le domaine des guides d'onde intégrés. C'est donc tout naturellement que ces deux partenaires se sont rapprochés à l'occasion du travail antérieur mené dans

Introduction générale

le cadre de la thèse de M. Bonnel. Initié à partir des résultats et conclusions de cette première thèse, un projet commun a ensuite été mené dont le présent manuscrit rend compte. L'élaboration des couches minces par voie sol-gel et leur structuration par photolithographie ont été réalisées au LMGP. Les caractérisations opto-géométrique, comme l'ellipsométrie spectroscopique et la microscopie à force atomique ont été réalisées sur la plateforme du Centre Interuniversitaire de MicroElectronique et Nanotechnologies (CIME-Nanotech). Enfin, la caractérisation optique (mesures de fluorescence en régime guidé) a été faite en utilisant tout d'abord un banc optique disponible à l'IMEP-LAHC puis un deuxième banc mis en œuvre au LMGP. Ce manuscrit est constitué de six chapitres.

Le chapitre I dresse un état de l'art des capteurs d'oxygène. Deux méthodes principales de détection optique basées sur des mesures de l'intensité de la luminescence et de la durée de vie à l'état excité seront tout particulièrement discutées.

Le chapitre II présente les principes du procédé sol-gel et la méthode de photolithographie utilisée dans ce travail, avec un focus particulier sur les résines photosensibles tout inorganiques telles que la résine sol-gel à base de TiO_2 exploitée dans ce travail.

Les parties concernant l'élaboration et la caractérisation opto-géométrique sont regroupées dans le chapitre III. Ce chapitre présente tout d'abord la synthèse de notre résine sol-gel à base de TiO_2 puis décrit les principes et procédures permettant l'élaboration des guides canaux et des réseaux de diffraction.

Nous nous sommes ensuite concentrés tout d'abord sur une architecture simplifiée comprenant un réseau de diffraction gravé uniquement en entrée d'un guide canal. Le chapitre IV détaille différentes mesures de fluorescence effectuées en régime guidé ou non dans cette configuration et conduisant à une première évaluation du potentiel de cette architecture.

L'application envisagée dans ce travail vise à exploiter une architecture complète comme détecteur d'oxygène dissous en milieu liquide. Dans le chapitre V, nous étudions donc en détail une architecture où le guide canal est muni de réseaux en entrée et en sortie pour respectivement injecter le signal d'excitation et extraire le signal d'émission de fluorescence.

Le chapitre VI est dédié à l'intégration de l'architecture guidante dans un dispositif incluant une cellule micro-fluidique et qui doit permettre in fine de réaliser des mesures de fluorescence en régime guidé dans des milieux aqueux à teneurs variables en oxygène. Nous présentons différentes études permettant de valider la conception de la cellule, le protocole de mesure et le nouveau banc optique utilisé.

Pour terminer le manuscrit, une conclusion générale statue sur les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse et des perspectives de poursuite à ce travail sont ensuite exposées. Pour finir, nous présentons des résultats et analyses, essentiels pour la compréhension de ce travail, mais dont nous avons fait le choix de les réunir dans différentes annexes pour ne pas trop alourdir le contenu des chapitres expérimentaux.

Chapitre I : Contexte général

1. Capteurs d'oxygène dissous – Etat de l'art	5
1.1 Capteurs électrochimiques.....	5
1.2 Capteurs chimiques optiques	6
2. Détection de l'oxygène dissous par luminescence.....	7
2.1 Processus fondamentaux de la luminescence.....	7
2.2 Interaction entre la molécule d'oxygène et la luminescence	9
3. Principe des mesures d'OD par luminescence	10
4. Matrices et luminophores utilisés pour la détection d'OD	12
5. Approche traditionnelle : mesure de fluorescence sur couche mince	14
6. Nouvelles alternatives	15
6.1 Généralités sur les guides d'onde	15
6.2 Fibre optique	15
6.3 Guide planaire	17
6.3.1 Propagation lumineuse dans un guide planaire.....	18
6.3.2 Autres phénomènes mis en jeu.....	22
6.4 Confinement de la lumière dans une structure en guide canal	24
7. Couplage/découplage de la lumière dans un guide	25
7.1 Définitions et différents types de couplage	25
7.2 Théorie simplifiée du couplage via un réseau de diffraction	27
8. Conclusion	29
Bibliographie.....	30

1. Capteurs d'oxygène dissous – Etat de l'art

L'oxygène dissous (OD) est un élément fondamental qui intervient dans la majorité des processus biologiques. La détermination de la concentration de cet élément permet de mesurer la qualité d'un milieu biologique. Cette concentration est en effet liée à l'activité biologique où l'OD est également influencée par des facteurs physico-chimiques (température, salinité...). La concentration en OD est exprimée en milligrammes par litre (mg/L) ou parties par million (ppm). Dans ce contexte, de nombreux capteurs d'OD basés sur différents principes ont été utilisés. Chaque type de capteur d'oxygène dissous présente des avantages et des inconvénients selon l'application visée. Ces capteurs peuvent être classés en deux familles selon leur principe de fonctionnement.

1.1 Capteurs électrochimiques

Les capteurs électrochimiques ont été largement utilisés dans plusieurs domaines d'application tels que le biochimique et le biologique [1-3]. Ces capteurs ont tout d'abord été proposés par Winkler en 1888. Ils sont basés sur la titration indirecte de l'oxygène dissous dans différentes solutions. Néanmoins cette méthode de détection exige un bon savoir-faire lors du titrage, ce qui se traduit par une faible précision des mesures et elle ne permet pas une détection en continue de l'OD. En 1954, Clark a conçu et construit la première sonde à oxygène recouverte d'une membrane perméable aux gaz dissous. La capacité de mesurer la consommation d'oxygène via des sondes de type Clark a été l'une des techniques clés pour faire progresser la technologie des sondes électrochimiques. La sonde de Clark est composée d'une cathode en métal noble (argent, or ou platine) et d'une anode en argent ou en plomb plongeant dans un électrolyte (Figure I. 1). L'ensemble électrodes – électrolyte est séparé du milieu étudié par une membrane perméable au dioxygène mais imperméable à l'eau. Le fonctionnement des sondes électrochimiques est basé sur un même principe reposant sur la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau par les électrons libérés à la cathode. Lors de cette réaction, un courant électrique proportionnel à la concentration en oxygène dissous passe entre les deux électrodes et il est détecté par un transmetteur, appelé oxymètre, lié directement à l'électrode. Ce courant sera donc traité par le transmetteur et s'affiche en tant que concentration d'oxygène en mg/L (ppm), ou également en pression partielle d'oxygène en hPa ou taux de saturation en %. Dans ce travail, nous avons utilisé ce type de capteur pour calibrer des solutions aqueuses à teneur variable en OD (voir chapitre VI). Cette méthode est très simple à utiliser car des solutions commerciales existent à un prix réduit et elle permet une mesure en continu du taux d'OD mais elle présente plusieurs inconvénients. Par exemple, la mesure dépend fortement de la vitesse de diffusion à travers la membrane. Cette diffusion est influencée par des facteurs externes tels que la température et la salinité de l'environnement. Par ailleurs, l'électrode consomme de l'oxygène, ce qui affecte les mesures. Cette méthode exige un étalonnage de l'électrode avant chaque mesure, un changement régulier de l'électrolyte en fonction de la fréquence d'utilisation et la nécessité de rincer et nettoyer l'électrode après chaque nouvelle mesure. Ce type de sonde est également très difficile à miniaturiser et c'est donc la raison pour laquelle les développements se sont plus récemment orientés vers des capteurs chimiques optiques (CO) basés sur des mesures de luminescence (intensité ou durée de vie).

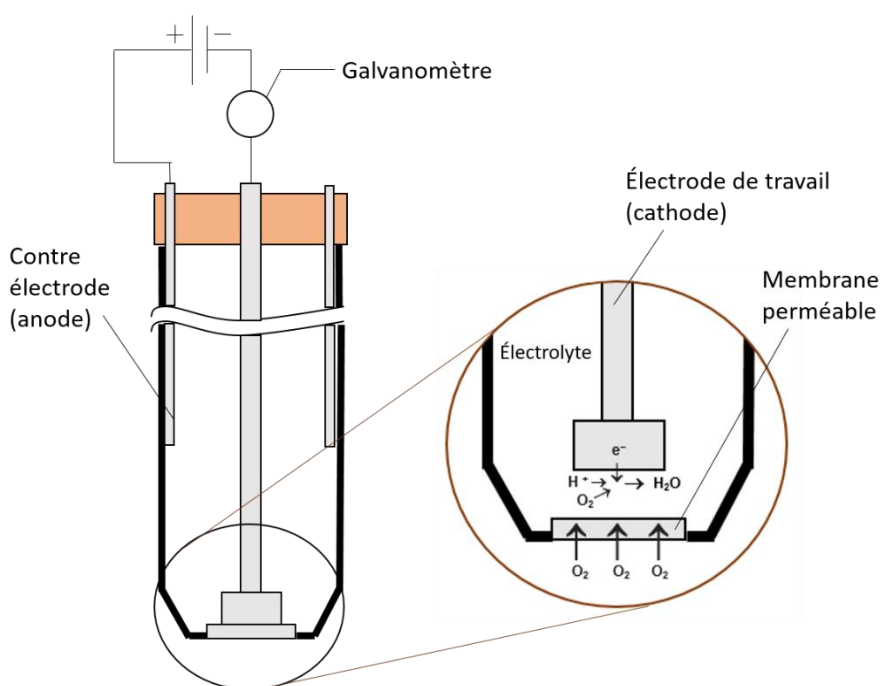


Figure I. 1 : Représentation schématique d'une sonde de Clark.

1.2 Capteurs chimiques optiques

Depuis le début du 21^{ème} siècle, de nombreuses études ont été réalisées dans le but d'améliorer la performance des capteurs chimiques optiques. Ces études ont conduit à la commercialisation de plusieurs types de capteurs CO qui ont remplacé les capteurs électrochimiques traditionnels en raison de divers avantages. Ces capteurs permettent d'effectuer la détection de plusieurs paramètres physico-chimiques comme par exemple la température, le pH ou l'OD qui ne peuvent pas être détectés par d'autres technologies présentes sur le marché. Ils sont faciles à miniaturiser, durent dans le temps du fait de leur fonctionnement non destructif et ils sont dotés de nombreuses fonctionnalités. Ils présentent également une haute sensibilité et sélectivité, et ils peuvent fonctionner dans l'air, l'eau et des milieux biologiques de culture cellulaire. Ces avantages par rapport aux capteurs traditionnels ont ainsi contribué à focaliser l'attention des fabricants et des chercheurs sur les capteurs CO [3].

Les capteurs chimiques optiques utilisés pour détecter l'oxygène dissous sont généralement des capteurs à luminescence. Ces capteurs contiennent des luminophores sensibles à l'oxygène. Les luminophores sont des molécules qui émettent un rayonnement lumineux dans le visible suite à une excitation lumineuse à une longueur d'onde donnée. Le principe de détection d'OD repose généralement sur un mode de mesure d'intensité de luminescence ou alors sur une mesure dite par fluorimétrie de phase. Dans les deux cas, la mesure est basée sur une extinction du signal d'émission de luminescence (intensité ou temps de vie à l'état excité) en présence d'oxygène [4]. C'est à ce type de capteur que cette thèse vise à aboutir, et leur principe de fonctionnement est détaillé dans les parties suivantes.

2. Détection de l'oxygène dissous par luminescence

Les capteurs chimiques optiques sont de plus en plus utilisés dans la détection biomédicale. Ils présentent plusieurs avantages par rapport aux autres systèmes de transduction. Ils ne sont pas affectés par les interférences électromagnétiques, peuvent fournir une sensibilité élevée, sont compatibles avec plusieurs types de dispositif de détection, et ils peuvent être intégrés et donc utilisés pour des analyses peu invasives [5].

Les capteurs à luminescence sont composés d'une matrice dans laquelle le luminophore organique ou organométallique (suivant l'espèce à détecter) est encapsulé. La matrice doit être perméable aux molécules d'oxygène. Dans le cas d'un capteur d'oxygène dissous en solution aqueuse, la matrice doit également être résistante à l'eau afin de retenir les luminophores en son sein, i.e. s'affranchir de leur lessivage par lixiviation. Pour exciter le luminophore à une longueur d'onde adéquate et détecter les variations du signal de luminescence, une plateforme de transduction doit être mise en place comportant un système d'excitation (LED, laser, fibre optique) et un système de détection (détecteurs CCD ou photodiode), ce dernier étant relié à un dispositif informatique permettant de transcrire le signal lumineux.

2.1 Processus fondamentaux de la luminescence

La luminescence est un phénomène physique provenant de luminophores capables d'émettre de la lumière après une excitation. Les modes d'excitation peuvent être d'origine très variée comme illustré dans le tableau I. 1.

Tableau I. 1 : Différents types de luminescence selon leurs modes d'excitations [6].

Types de luminescence	Mode d'excitation
Photoluminescence (fluorescence, phosphorescence)	Photons (UV, visible)
Radioluminescence	Radiations nucléaires
Cathodoluminescence	Electrons accélérés
Sonoluminescence	Ultrasons
Electroluminescence	Champ électrique
Triboluminescence	Déformations mécaniques
Chimiluminescence	Réaction chimique
Thermoluminescence	Température élevée
Bioluminescence	Réaction enzymatique
Ionoluminescence	Faisceau d'ions

Dans ce travail, on s'intéresse à la photoluminescence dont l'excitation se fait par absorption de photons. Pour bien décrire ce phénomène, il est d'usage fréquent de présenter le diagramme de Jablonski [7], tel que montré en figure I. 2. Il s'agit d'un diagramme d'énergie qui explique les différents processus d'absorption et de retour à l'équilibre par émission de luminescence (fluorescence ou phosphorescence).

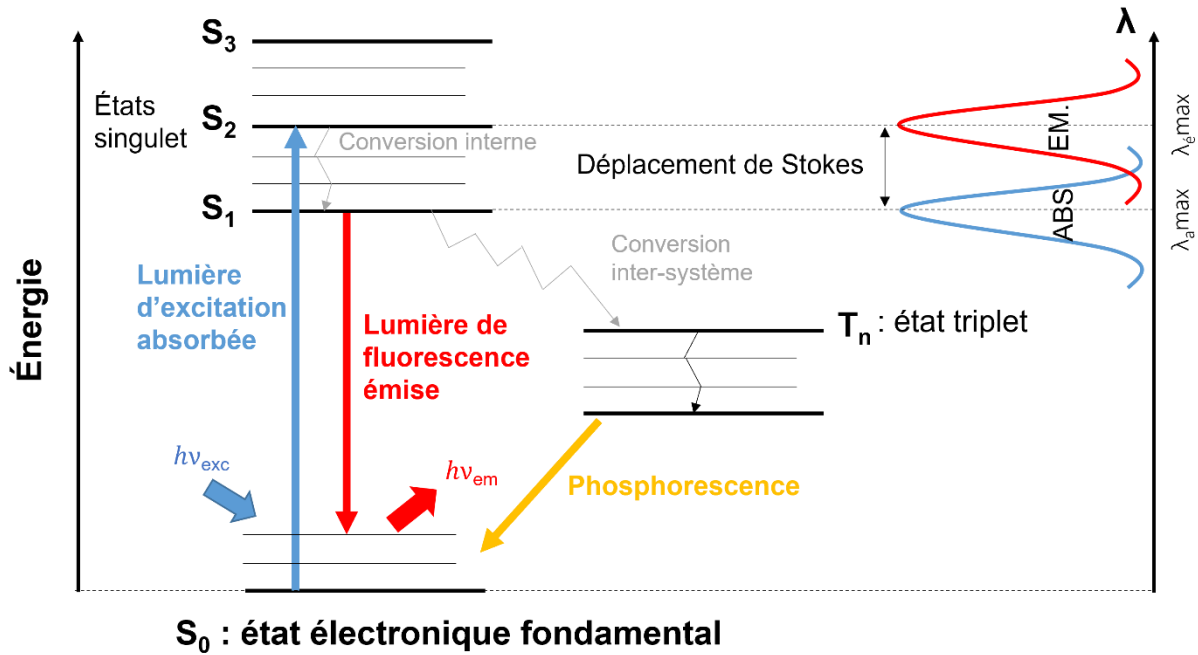


Figure I. 2 : Représentation de l'absorption et de l'émission en diagramme de Perrin-Jablonski et illustration du déplacement de Stokes.

La luminescence est la propriété d'une molécule à absorber un photon, puis à en réémettre un à une longueur d'onde plus élevée. Cette molécule est initialement à l'état fondamental (stable) S_0 . Suite à une excitation lumineuse de longueur d'onde donnée, la molécule luminescente absorbe de l'énergie et atteint un niveau d'énergie électronique supérieur (S_2). Ensuite, le luminophore excité va dissiper de l'énergie à température ambiante par relaxation vibrationnelle (chocs moléculaires) et se retrouve dans un nouvel état excité mais cette fois-ci d'énergie inférieure (S_1). Puis, il subit une transition électronique de l'état S_1 à son état stable S_0 . C'est durant cette désexcitation qu'il y a émission de lumière d'énergie plus faible que l'énergie associée à l'excitation lumineuse. Cette émission lumineuse est fournie par deux types de relaxations radiatives : transitions permises entre deux états de spin de même multiplicité (dites conversion interne « CI ») et transitions interdites entre deux états de multiplicité différente (dites conversion inter-système « CIS »). Les premières, qui correspondent au phénomène de fluorescence, sont caractérisées par une émission de lumière rapide et par une durée de vie de la fluorescence courte (i.e. se traduisant par un déclin de fluorescence rapide). Cette rapidité d'émission peut être expliquée par l'une des règles de sélection de l'émission de photons de la mécanique quantique qui est $\Delta S=0$, ce qui signifie que la molécule reste dans un état singulet (S_2 ou $S_1 \rightarrow S_0$). Les secondes correspondent à la phosphorescence ($\Delta S \neq 0$), processus plus lent. Elles nécessitent un changement de spin au sein d'une même couche électronique ($S_1 \rightarrow T_n$), qui est interdite mais rendue possible par le couplage spin-orbite. Dans ce cas, les molécules excitées doivent passer par un état intermédiaire appelé état triplet avant de retourner à l'état fondamental en émettant un photon. L'émission de luminescence se traduit par un spectre optique qui présente la même allure qu'un spectre d'absorption/excitation mais est décalé en longueur d'onde. En effet, la longueur d'onde λ est inversement proportionnelle à l'énergie E absorbée par les photons selon l'équation 1 et, $E_{\text{excitation}}$ étant supérieure à $E_{\text{émission}}$ car il existe une perte mécanique d'énergie, il en découle un décalage du spectre d'émission vers les grandes longueurs d'onde ($\lambda_{\text{em}} > \lambda_{\text{exc}}$). Ce décalage porte le nom de déplacement de Stokes, illustré sur la figure I. 2.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Avec E : énergie des photons

h : constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s

c : vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m/s

λ : longueur d'onde

2.2 Interaction entre la molécule d'oxygène et la luminescence

L'oxygène possède la propriété de faire diminuer l'intensité lumineuse et/ou la durée de vie de l'état excité d'un luminophore, i.e. provoquer une extinction de la luminescence. Cette extinction est l'expression d'un transfert d'énergie entre le luminophore excité et l'oxygène, dans lequel de l'oxygène activé est produit. Ce processus est entièrement réversible et le degré d'extinction de la luminescence dépend de la concentration en oxygène. La littérature montre que l'extinction de la luminescence en tant que méthode de mesure de la concentration en oxygène est rapide et ne consomme pas d'oxygène, ce qui constitue autant d'avantages par rapport aux capteurs d'oxygène électrochimiques existants. L'extinction de la luminescence est un processus photo-physique (plutôt que photochimique). Elle n'altère pas le luminophore, et n'a donc aucun effet sur son spectre d'absorption. Ce mécanisme est généralement accompagné par la formation de l'oxygène singulet. Dans un milieu aqueux, la production de l'oxygène singulet par des réactions photo-sensibilisées est obligatoire pour émettre une luminescence à une longueur d'onde bien définie. Cette production est aussi coûteuse en énergie puisque les émissions de luminescence correspondent à des transitions avec perte d'énergie. Ce phénomène est représenté sur la figure I. 3.

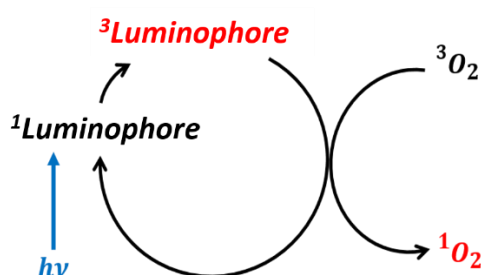
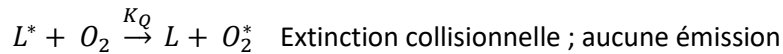
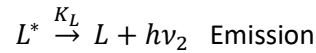
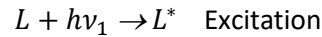


Figure I. 3 : Schéma explicatif simplifié de la formation de l'oxygène singulet par l'action d'un luminophore.

Sous l'action des rayonnements d'excitation, les luminophores sont amenés de l'état fondamental singulet à un état excité triplet (3 luminophore) en absorbant un photon incident $h\nu$. Le 3 luminophore est donc porteur de deux électrons célibataires et d'un excès énergétique. Après un certain temps, il se désexcite en présence de l'oxygène triplet ($^3\text{O}_2$) en émettant un photon d'énergie $h\nu$. Cette désexcitation se fait par transfert d'énergie entre le 3 luminophore et $^3\text{O}_2$. Il convient de noter que la plupart des molécules existent à l'état singulet mais la molécule d'oxygène (dioxygène) à l'état fondamental se présente sous la forme d'un triplet, ce qui rend possible l'échange entre le luminophore à son état excité et l'oxygène à son état fondamental. L'absorption de l'excès d'énergie

fait passer la molécule d'oxygène à son état excité singulet en accouplant ses deux électrons tandis que l'électron du luminophore retombe sur son orbitale de basse énergie.

Le processus d'extinction de la luminescence par l'oxygène moléculaire est décrit par le schéma suivant [8] :



Avec L et L^* et O_2 et O_2^* les états fondamentaux et excités des molécules de luminophore et d'oxygène, et K_L et K_Q les constantes de vitesse de luminescence et d'extinction.

Pour conclure d'une manière générale, l'interaction de l'oxygène avec la fluorescence est basée sur l'excitation de fluorophore par une lumière, auquel les fluorophores passent de leur état fondamental de basse énergie à un état excité en absorbant un photon. En quelques microsecondes, ils reviennent à leur niveau d'origine en passant par une série de niveaux intermédiaires, émettant l'énergie perdue sous la forme de lumière rouge, appelé fluorescence. Lorsque les molécules d'oxygène sont en contact avec le fluorophore, ces molécules peuvent absorber l'énergie des fluorophores excités et leur permettre de revenir à leur niveau d'énergie de base sans émettre de lumière. Plus la concentration en oxygène est élevée, plus la réduction de l'intensité de fluorescence émise est importante. En fait, une étude d'un capteur optique basé sur la mesure de la fluorescence pour contrôler l'oxygène dissous dans l'eau explique le phénomène d'extinction de fluorescence (figure I. 4). Les résultats sont obtenus d'abord en diluant l'oxygène dans de fortes concentrations d'azote. Puis, en augmentant la concentration en oxygène, pour évaluer l'effet de l'OD sur l'intensité de fluorescence [9].

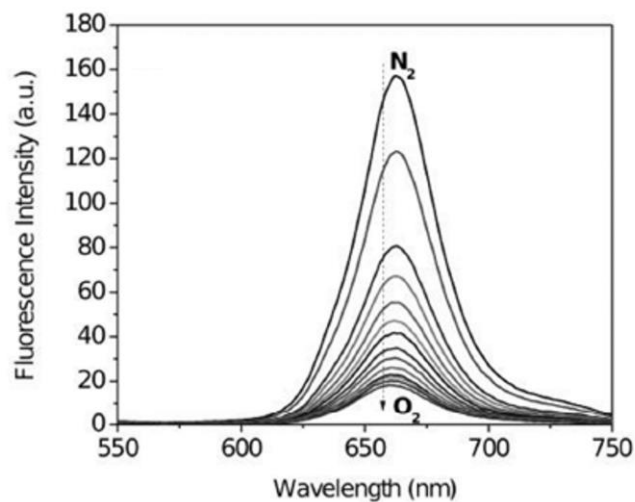


Figure I. 4 : Emission de l'intensité de fluorescence en présence de différentes concentrations d'oxygène dissous (OD) [9].

3. Principe des mesures d'OD par luminescence

Le principe de fonctionnement des capteurs CO d'OD par extinction de luminescence repose généralement sur une mesure d'intensité ou une mesure de temps de vie. Le processus de collision dynamique entre la molécule d'oxygène à l'état fondamental et le luminophore à l'état excité conduit

en effet à une diminution de l'intensité de luminescence ou du temps de vie. La relation entre ces deux caractéristiques et la concentration d'oxygène est décrite par l'équation de Stern-Volmer (2) qui, dans sa forme la plus simple, s'écrit comme suit [10] :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} \cdot [O_2] \quad (2)$$

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

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

I et τ : Intensité de luminescence et temps de vie à l'état excité en présence d'oxygène.

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

$[O_2]$: Concentration d'oxygène qui peut être remplacée par la pression partielle.

k : Constante d'extinction biomoléculaire.

L'équation de Stern-Volmer (SV) permet en premier lieu d'évaluer les variations d'intensité de luminescence en absence et présence d'oxygène. Dans le cas d'un environnement homogène, un tracé linéaire du rapport d'intensité lumineuse ($\frac{I_0}{I}$) en fonction de la concentration en oxygène ($[O_2]$) doit ainsi en résulter, permettant une détermination graphique facile du coefficient de sensibilité du capteur K_{SV} (Equation 3) [11]. Cependant, l'intensité de luminescence peut être affectée par une mauvaise stabilité de la source lumineuse ou un changement dans l'alignement optique du dispositif, une dérive de la sensibilité du détecteur en particulier liée à la perte par lixiviation ou à la détérioration par photoblanchiment du luminophore, un environnement hétérogène d'encapsulation de ce dernier, ainsi qu'une dérive de la relation linéaire décrite par l'équation 2 pour de fortes concentrations en oxygène comme illustré sur la figure I. 5.

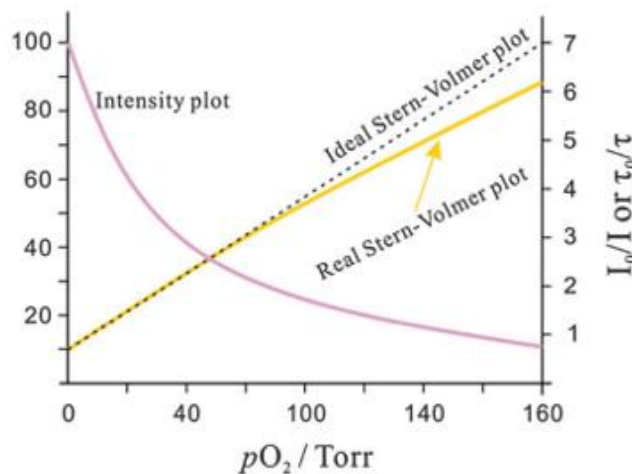


Figure I. 5 : Représentation graphique de la diminution de l'intensité de luminescence en présence d'oxygène [12].

Par ailleurs, si les capteurs d'oxygène basés sur le changement d'intensité de luminescence sont plutôt bon marché et la configuration optique utilisée est simple de mise en œuvre, ces capteurs doivent être calibrés avant chaque utilisation, ce qui complique et ralentit le processus de mesure [13].

Afin de s'affranchir de ces limitations, des mesures basées sur la durée de vie du luminophore (τ) sont souvent pratiquées. Dans ces mesures, et comme décrit par l'équation SV, le rapport $\frac{\tau_0}{\tau}$ suit également une loi linéaire en fonction de la concentration d'oxygène. La durée de vie est ainsi un paramètre directement lié au coefficient de sensibilité du capteur (Equation 3) et à la concentration locale en oxygène (Equation 2). Les durées de vie naturelles des différents luminophores utilisés dans les capteurs CO d'oxygène sont très variées, comme l'indiquent les exemples cités dans la littérature [10, 14-15]. C'est cet aspect qui doit être considéré en premier lieu lors de la conception d'un capteur optique d'oxygène par mesure de temps de vie. Ce mode de mesure offre une grande stabilité et une bonne précision de mesure, et il est auto-référencé, i.e. ne nécessite pas de calibration car la durée de vie est une propriété intrinsèque au luminophore. Pour cette même raison, les problèmes de fluctuations instrumentales, lixiviation et photoblanchiment n'affectent pas les performances du capteur. Par conséquent, la stabilité de mesure sur le long terme est nettement améliorée par rapport à celle des capteurs basés sur l'intensité de la luminescence.

La majorité des dispositifs actuellement étudiés dans ce domaine sont plus précisément basés sur des mesures de déphasage à différentes concentrations d'oxygène allant de 0% jusqu'à 100%, ceci à l'aide d'un circuit amplificateur à verrouillage [16]. Cette méthode, nommée fluorométrie de phase [17], utilise un signal d'excitation modulé de manière sinusoïdale, et l'émission du luminophore est également modulée de la même manière mais elle est déphasée par rapport au signal d'excitation. Dans le cas simplifié d'un déclin de luminescence de type mono-exponentiel, la relation entre τ et le déphasage φ , est alors donnée par l'équation (4) :

$$\tan \varphi = 2\pi f \tau \quad (4)$$

Avec f la fréquence de modulation de la source d'excitation.

Cependant, et malgré tous leurs avantages, les mesures de temps de vie sont complexes et coûteuses car elles nécessitent la mise en place de dispositifs sophistiqués et de circuits électroniques de haute précision permettant d'obtenir une réponse de détection rapide [18]. C'est la raison pour laquelle, sachant que l'objectif de ce travail est avant tout de valider une architecture photonique originale sensible à l'oxygène, nous nous sommes orientés par la suite vers des mesures « simplifiées » d'intensité de luminescence.

4. Matrices et luminophores utilisés pour la détection d'OD

Dans la plupart des capteurs CO basés sur la luminescence, le luminophore est immobilisé dans une matrice solide généralement sous la forme d'un film mince. La matrice sert à encapsuler le luminophore de sorte qu'il soit accessible à l'analyte tout en étant insensible aux effets de lessivage. Dans le cas de la détection d'OD, la matrice doit donc être perméable aux molécules d'oxygène gazeux [19]. Dans ce paragraphe, deux matrices d'immobilisation couramment utilisées seront décrites, à savoir les matrices à base de polymères organiques et celles synthétisées par voie sol-gel. Il a été démontré que les matériaux polymères permettent une bonne stabilité d'encapsulation et une perméabilité accrue. Les premières matrices étudiées étaient constituées de polymères organiques, par exemple le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) [20], le polydécyl méthacrylate (PDMA) [21], des dérivés cellulose tels que l'éthylcellulose [22], le chlorure de polyvinyle (PVC) [23], ou encore le silicone [24]. Les polymères organiques ont été largement utilisés et présentent de nombreuses propriétés souhaitables, telles qu'une excellente stabilité à relativement haute température [25]. Il a

toutefois été constaté que la matrice d'encapsulation affecte plusieurs propriétés du capteur d'oxygène, telles que sa sensibilité et sa fonction d'étalonnage. En particulier, la constante de diffusion de l'oxygène est un paramètre très important qui détermine la facilité avec laquelle l'oxygène peut migrer vers le luminophore et, par conséquent, ce paramètre affecte considérablement la sensibilité et le temps de réponse du capteur. Bien que l'ajout de ces polymères à des matrices telles que le PVC permette d'optimiser les propriétés des capteurs pour des applications spécifiques, leur utilisation peut entraîner des changements significatifs par rapport à l'équation d'étalonnage de Stern-Volmer, idéalement linéaire dans le cas de la détection d'oxygène dissous [23].

Pour pallier ces inconvénients, les recherches se sont plus récemment portées sur des films sol-gel poreux utilisés pour encapsuler le luminophore. Les films sol-gel présentent de nombreux avantages par rapport aux supports polymères en offrant une excellente transparence optique, une meilleure stabilité chimique et mécanique, et potentiellement une lixiviation réduite du luminophore. Les films sol-gel sont aussi généralement plus sensibles à l'O₂ que les polymères car ils présentent une bonne porosité/perméabilité à l'oxygène ainsi que la possibilité d'adapter les propriétés de la couche à diverses applications comme capteurs [26]. Ces matrices ont ainsi été développées et optimisées dans le but d'améliorer la performance des capteurs optiques d'oxygène [27]. De nombreux exemples de ces capteurs ont été introduits par le groupe de MacCraith, basés sur des précurseurs sol-gel silicés tels que l'éthyltriéthoxysilane (ETEOS), le tétraéthoxysilane (TEOS) et le méthyltriéthoxysilane (MTEOS) [26]. Si les travaux menés dans de nombreux laboratoires sur les capteurs élaborés par voie sol-gel pour la détection d'oxygène portent principalement sur des précurseurs silicés, il existe d'autres matériaux d'encapsulation intéressants. Par exemple, les sol-gels à base de dioxyde de titane ont également été étudiés notamment pour leur capacité à agir comme matériau d'encapsulation dans les cellules solaires sensibilisées par un luminophore [28]. Dans ce travail, nous avons décidé de tirer profit des sol-gels à base d'alkoxyde de titane en utilisant le tétraisopropoxyde de titane (TIPT) [29]. L'exploitation du TIPT sera détaillée dans le chapitre III.

Plusieurs critères doivent être pris en considération lors du choix d'un luminophore incorporé dans une matrice, comme par exemple une bonne solubilité dans le matériau matrice afin de former des films capteurs homogènes [30]. Dans le cas des capteurs optiques d'oxygène, la linéarité du tracé de sensibilité de Stern-Volmer dépend fortement de la matrice. Pour la plupart des matériaux sol-gel, un tracé SV incurvé vers le bas est obtenu en raison de la nature inhomogène de la matrice amorphe où le luminophore subit un microenvironnement légèrement différent d'une molécule à une autre. Cependant, des tracés SV linéaires ont été obtenus lorsque le luminophore présente une solubilité optimale dans la matrice, lui permettant ainsi d'être piégé de manière homogène [31]. Le luminophore doit également présenter une photo-stabilité et une photosensibilité optimales. De nombreux luminophores se photo-dégradent dans des conditions d'éclairage à haute intensité (photoblanchiment) et, dans de nombreux cas, la matrice a une influence sur le degré de cette photo-dégradation. En général, les luminophores piégés dans des supports solides présentent une stabilité accrue en raison de la photo-dégradation réduite du ligand par rapport à un environnement en solution liquide [32]. Il a été démontré que les luminophores encapsulés dans des matrices sol-gel ont une photo-stabilité plus élevée que dans des matrices polymères. D'autres critères importants dans le choix du luminophore portent sur sa durée de vie à l'état excité, l'efficacité quantique, et le déplacement de Stokes qui rend compte de l'écart en longueur d'onde entre les raies d'excitation et d'émission. Le domaine des capteurs optiques d'OD est dominé par des complexes luminescents de métaux de transition [15, 32]. Les plus utilisés sont des complexes de ruthénium (II) avec une grande

variété de ligands (Ru(II)-diimine [34], $[\text{Ru}(\text{bpy})^3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{dpp})^3]^{2+}$ ou $[\text{Ru}(\text{phen})^3]^{2+}$). Par exemple, le capteur optique d'OD proposé par Mills et al. est à base de $[\text{Ru}(\text{bpy})^3]^{2+}$ et il utilise le même oxyde de titane mésoporeux comme matériau support que celui utilisé dans les cellules solaires [28]. Le $[\text{Ru}(\text{bpy})^3]^{2+}$ a été choisi par ce groupe car il est beaucoup moins cher que d'autres complexes de ruthénium comme le $[\text{Ru}(\text{dpp})^3]^{2+}$, néanmoins il s'avère généralement moins sensible à l'OD en raison de sa durée de vie de luminescence environ dix fois plus courte. C'est donc le complexe ($[\text{Ru}(\text{dpp})^3]^{2+}$ (Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenantroline) ruthenium(II) dichlorure), que nous noterons Rudpp par la suite, qui a été choisi comme luminophore sensible au dioxygène dans ce travail en l'encapsulant dans une matrice sol-gel. Les grands principes du procédé sol-gel seront décrits au chapitre II. Le complexe Rudpp présente plusieurs avantages [11, 35] tels qu'une bonne photo-stabilité, une durée de vie de luminescence adaptée ($\tau_0 = 5,34 \mu\text{s}$), un rendement quantique élevé ($\Phi_L = 0,3$), une désactivation efficace par l'oxygène (typiquement, $K_Q = 3 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et un large déplacement de Stokes ($\lambda_{\text{excitation}} = 460 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{émission}} = 610 \text{ nm}$) qui permet d'utiliser une source d'excitation lumineuse dans le bleu et de pouvoir différencier facilement le signal d'excitation de celui émis dans le rouge. Même si la durée de vie à l'état excité de ce complexe est dix fois plus longue que celle d'autres complexes de ruthénium, elle reste toutefois suffisamment courte pour qu'on puisse associer ici la luminescence à un phénomène de fluorescence. Dans la suite, on parlera donc de fluorophore Rudpp.

5. Approche traditionnelle : mesure de fluorescence sur couche mince

Le développement des capteurs CO à détection d'oxygène présentant simultanément une sensibilité élevée et des temps de réponse rapides continue à faire l'objet de nombreuses études. L'application de matériaux sol-gel à ces capteurs, en particulier sous la forme de couches minces, a ainsi suscité un intérêt considérable en raison de la facilité de fabrication et de la flexibilité de conception du processus. Le principe du procédé sol-gel se prête très bien au dépôt de couches minces en utilisant une variété de techniques telles que le dip-coating, le spin-coating ou encore le spray-coating [36]. Dans de nombreuses applications de capteurs, le film sol-gel est utilisé pour fournir une matrice de support microporeuse dans laquelle les luminophores sensibles aux analytes visés sont encapsulés et dans laquelle des espèces analytes suffisamment petites peuvent diffuser et interagir [37]. Pour obtenir des caractéristiques de réponse rapide dans un capteur à base de sol-gel, l'utilisation d'une couche mince est préférable. Cependant, étant donné la faible quantité de luminophore encapsulé dans une matrice en couche mince, ceci restreint les performances en termes de sensibilité de détection [38, 39]. La nécessité d'une réponse rapide doit ainsi être mise en balance avec les exigences de sensibilité. On peut citer par exemple Lev et al. qui ont cherché à contourner le problème de sensibilité en dopant la matrice en couche mince avec une forte concentration du luminophore de sorte qu'un signal mesurable soit produit [40]. La recherche d'un compromis entre réponse rapide et haute sensibilité a plus récemment fait l'objet d'études portant sur de nouvelles alternatives détaillées dans le paragraphe suivant.

6. Nouvelles alternatives

6.1 Généralités sur les guides d'onde

Les tendances actuelles dans le développement des capteurs optiques incluent la miniaturisation et le faible coût. La conception de la plateforme de transduction optique est essentielle au développement d'un capteur optique afin d'améliorer ses performances. De nombreux systèmes de détection optique basés sur l'absorption et la luminescence avec des performances améliorées ont été développés au cours de la dernière décennie. Ces plateformes, basées sur des « guides d'onde », ont été initialement développés pour contrôler la propagation de la lumière sans qu'il ne soit nécessaire d'utiliser par exemple des lentilles. Cette technologie trouve maintenant de nombreuses applications importantes, telles que le biomédical, en raison du faible encombrement des guides d'ondes, de leur haute sensibilité, de leur robustesse environnementale, ainsi que de leurs capacités de détection. Le principe d'un guide d'onde repose sur le confinement et la propagation de la lumière dans certaines directions privilégiées. Ce confinement optique est obtenu dans un milieu de haut indice de réfraction par rapport aux milieux environnants, le substrat et le superstrat. Donc ce milieu agit comme un "piège" lumineux à l'intérieur duquel les rayons optiques restent confinés par de multiples réflexions internes totales à l'interface entre ces différents milieux. Comme cela sera détaillé par la suite, lorsque la lumière se propage le long d'un guide d'ondes optique, elle est totalement réfléchi si l'angle de réfraction est supérieur à un angle critique (θ_c). Les deux principaux types de plateformes de capteurs, regroupés selon leur géométrie, sont les fibres optiques et les plateformes planaires.

6.2 Fibre optique

Une fibre optique est une structure particulière de guide d'onde. Elle est constituée typiquement de deux cylindres concentriques en matériau à faibles pertes optiques, le cœur et la gaine. La lumière est alors confinée dans le cœur de la fibre, un milieu d'indice de réfraction élevé n_c , entouré d'une gaine à plus faible indice n_g (Figure I. 6).

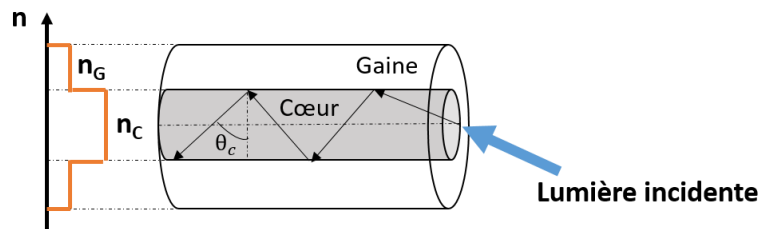


Figure I. 6 : Représentation d'une fibre optique formée d'un cœur entouré par une gaine.

Les capteurs à fibre optique sont d'excellents candidats pour surveiller les changements environnementaux et ils présentent de nombreux avantages tels que la possibilité d'une détection in situ et leur flexibilité mécanique, permettant de sonder des endroits difficiles d'accès par rapport à d'autres capteurs usuels, le tout pour un prix souvent réduit et un faible coût de maintenance. Le

principal défi dans le développement de capteurs à fibre optique est l'alignement précis requis pour coupler efficacement la lumière dans la fibre. Il existe de nombreuses réalisations de capteurs à fibre optique et, concernant les approches les plus utilisées liées aux matériaux sol-gel dopés et dédiées à la détection d'oxygène, on peut citer deux exemples notables. Le premier est reporté par Demas et al. [41]. Ils présentent une fibre bifurquée permettant de séparer les rayonnements excitateurs et émis. Le rôle de cette fibre est passif puisque la réponse du capteur n'est liée en aucune façon à un changement intrinsèque des propriétés optiques de la fibre, laquelle sert uniquement à propager le signal optique vers et depuis l'environnement de détection en contact avec un échantillon dopé situé à l'extrémité de la fibre (Figure I. 7). Toutefois, ce système ne peut pas enregistrer la totalité du signal émis car seule une petite partie du capteur est en contact avec la fibre. Et même si le principe de base permet de réaliser une mesure de dioxygène dissous, la multitude de jonctions fragilise le système et peut engendrer des pertes réduisant encore son efficacité.

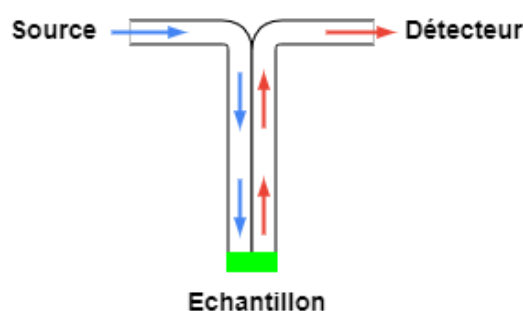


Figure I. 7 : Représentation schématique d'une fibre bifurquée [41].

Le deuxième exemple est basé sur une fibre optique dite active [42]. Les capteurs basés sur cette approche utilisent une fibre modifiée afin de transformer une fibre standard en un capteur chimique optique par luminescence conférant une sensibilité à l'analyte visé. Ceci peut être réalisé en remplaçant la gaine de la fibre par une matrice solide qui contient le composé luminescent sur une partie de sa longueur. Le processus consiste à retirer une partie de la gaine d'origine de la fibre et à recouvrir la région dégainée avec un matériau capteur qui est ensuite durci pour former un revêtement solide et fluorescent (Figure I. 8). Par exemple, MacCraith et al ont étudié ce type de fibre enrobée par un film de verre microporeux déposé par un procédé sol-gel et dopé avec des complexes de ruthénium [43]. De façon générale, les fibres sont considérées comme d'excellentes structures polyvalentes, mais elles présentent une fragilité mécanique et des difficultés d'enrobage. D'autre part, les luminophores sont excités par l'onde évanescente du champ qui décroît exponentiellement à partir de l'interface cœur-revêtement. Il en résulte une faible profondeur de pénétration et une interaction à courte portée entre la lumière et les complexes, la fraction de puissance guidée présente dans le champ évanescent d'un capteur à fibre typique étant inférieure à 0,01, ce qui limite intrinsèquement la sensibilité du capteur.

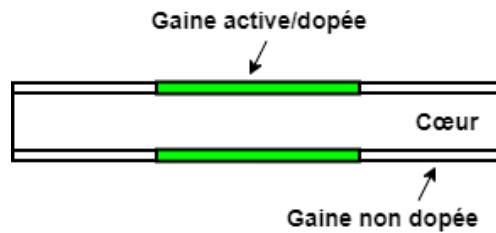


Figure I. 8 : Représentation schématique d'une fibre modifiée avec une gaine active ou dopée [43].

6.3 Guide planaire

Une deuxième approche présentant de nombreux intérêts repose sur l'exploitation de guides d'onde planaires (figure I. 9), bien que cette approche soit moins polyvalente que celle basée sur des fibres optiques [44].

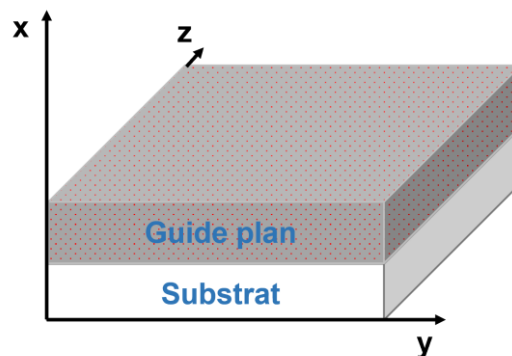


Figure I. 9 : Représentation 3D d'un guide plan à confinement 2D.

Les guides d'onde planaires sont mécaniquement plus robustes que les fibres optiques. Ils peuvent consister en des lames en plastique ou en verre, mais souvent ces lames sont utilisées comme support pour une couche de guidage de la lumière avec un indice de réfraction plus élevé que le support. Les guides d'onde planaires représentent une plate-forme idéale pour le développement de capteurs optiques intégrés et ils sont également bien adaptés à la détection multianalyte. Ils sont aussi plus attrayants que les fibres optiques en termes de compatibilité avec une large gamme de technologies de micro-fabrication et de techniques de dépôt avancées, et leur géométrie plane facilite l'intégration dans des systèmes micro-fluidiques. Pour ces raisons, de nombreuses études leur ont été consacrées. Par exemple, Yang et al. ont présenté une nouvelle plateforme de détection basée sur une combinaison de guides d'onde planaires et de technologies de traitement sol-gel qui répond au compromis entre sensibilité et temps de réponse rapide [45]. Srivastava et al. ont quant à eux étudié l'interaction entre la lumière évanescente et les espèces fluorescentes piégées à l'intérieur d'une couche déposée sur la surface d'un guide d'onde planaire [46]. Les performances du capteur sont similaires à celles d'une fibre modifiée [47]. Cependant, les auteurs ont démontré que la profondeur de pénétration peut être contrôlée par la conception du guide d'onde planaire. Sur la base de ces travaux de recherche, Bernini et al. ont étudié l'optimisation d'un guide d'onde planaire pour la mesure de luminescence [48]. Ils ont montré comment améliorer les performances du capteur en modifiant la géométrie et les indices de réfraction du guide d'onde, mais aussi en contrôlant la polarisation du

champ électrique à l'intérieur de la couche guidante. Bien qu'une meilleure efficacité puisse être obtenue en ajustant les propriétés et la conception d'un guide d'onde planaire, ce principe de détection reste limité par l'interaction des ondes évanescentes [49]. La lumière étant principalement confinée à l'intérieur du cœur, l'interaction entre la lumière rayonnée et les espèces fluorescentes (présentées en rouge sur la figure I. 9) demeure en effet limitée à une zone de détection réduite. Ces considérations démontrent tout de même que, même si elle nécessite probablement des études supplémentaires afin d'optimiser l'élaboration de guides d'onde planaires luminescents, cette approche apparaît très prometteuse en vue d'envisager de nouvelles générations de capteurs CO. C'est donc celle que nous avons adoptée dans le cadre de cette thèse et les grands principes régissant la propagation lumineuse dans un guide planaire sont détaillés dans ce qui suit.

6.3.1 Propagation lumineuse dans un guide planaire

L'optique guidée repose sur la faculté d'un champ électromagnétique à se propager dans une direction donnée tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint. Pour cela, on utilise le fait qu'il peut y avoir réflexion totale du champ à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Plusieurs approches peuvent être utilisées pour décrire cette propagation lumineuse. Pour simplifier, nous présenterons dans ce qui suit une description résumée. Pour une analyse plus détaillée, le lecteur pourra se rapporter à l'ouvrage d'optique guidée [50].

Comme illustré dans la figure I. 10, nous considérons une onde lumineuse se propageant dans le cœur (plan yz dans la figure I. 10) d'un guide planaire d'indice n_c entouré de deux milieux (substrat et superstrat) d'indices n_{sub} et n_{sup} et une structure d'indice asymétrique ($n_{sub} \neq n_{sup}$).

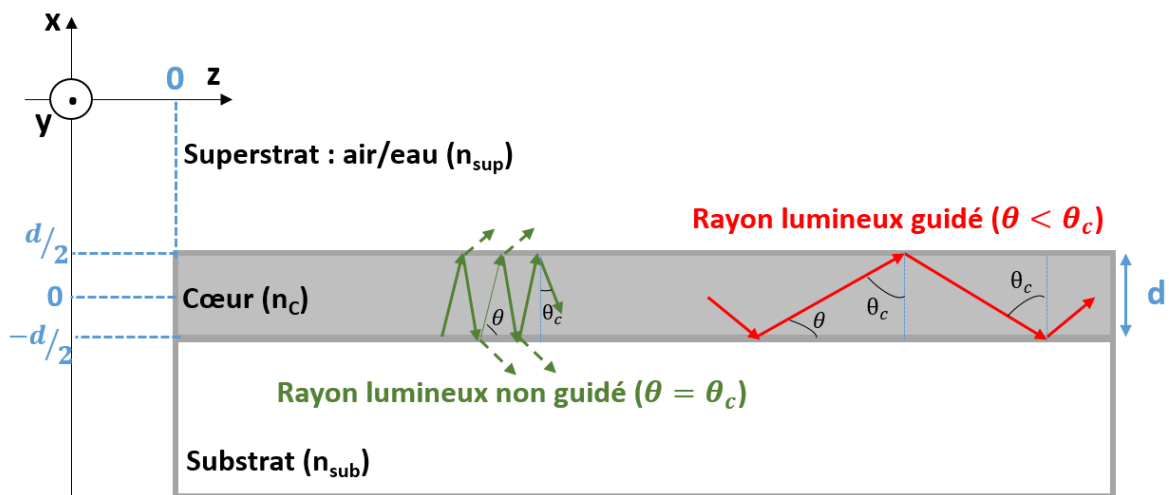


Figure I. 10 : Propagation des rayons lumineux dans un guide planaire à saut d'indice asymétrique.

Lorsque l'indice de réfraction n_c est supérieur à ceux des milieux qui l'entourent ($n_c > n_{sup}$ et n_{sub}), les rayons lumineux se propageant dans le plan yz subissent de multiples réflexions internes totales aux deux interfaces superstrat-guide et guide-substrat, à condition que les angles limites de réflexion θ_{sup} et θ_{sub} soient inférieurs à l'angle de propagation de l'onde θ_c . Ces deux angles sont définis par :

$$\theta_{sup} = \sin^{-1}(n_{sup}/n_c) \quad (5)$$

$$\theta_{sub} = \sin^{-1}(n_{sub}/n_c) \quad (6)$$

Avec

θ_{sup} : Angle limite de réflexion totale interne à l'interface superstrat-guide

θ_{sub} : Angle limite de réflexion totale interne à l'interface guide-substrat

- Si $0 < \theta_c < \theta_{sup}$: la lumière n'est pas totalement confinée dans le plan yz du guide et il n'y a donc pas de réflexion totale. Ceci induit une fuite de la lumière dans le substrat et le superstrat. Dans ce cas, les modes de fuites sont appelés radiatifs.
- Si $\theta_{sup} < \theta_c < \theta_{sub}$: de la même manière, la lumière fuit à l'interface guide-substrat. Donc on a également un mode de fuite radiatif.
- Si $\theta_{sub} < \theta_c < \pi/2$: la lumière est totalement confinée dans le cœur du guide, ce qui induit alors une propagation guidée par réflexion totale interne.

Le rayon lumineux propagé dans le guide plan est considéré comme une onde électromagnétique (EM). Cette dernière est décrite par deux vecteurs : le champ électrique (\vec{E}) et le champ magnétique (\vec{H}). Ces vecteurs sont liés aux équations de Maxwell. Dans un milieu diélectrique isotrope, non magnétique, sans sources et non chargé, ces équations s'expriment par :

$$rot \vec{E} = -\mu_0 \cdot \frac{d\vec{H}}{dt} \quad (7)$$

$$rot \vec{H} = \varepsilon \cdot \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (8)$$

Avec $div \vec{E} = div \vec{H} = 0$

μ_0 : Perméabilité magnétique du vide

$\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$ avec ε_r permittivité relative du milieu et ε_0 permittivité du vide

Supposons que le champ électromagnétique se propage selon la direction z et qu'il s'écrive sous la forme :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y) \exp(-j\beta \cdot z) \exp(jw \cdot t) + c. c. \quad (9)$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}(x, y) \exp(-j\beta \cdot z) \exp(jw \cdot t) + c. c. \quad (10)$$

Avec β la constante de propagation du champ électromagnétique, w la pulsation du champ et c.c. un nombre complexe conjugué.

Les équations de Maxwell s'écrivent alors comme suit :

$$rot \vec{E} = -jw\mu\vec{H} \quad (11)$$

$$rot \vec{H} = -jw\varepsilon\vec{E} \quad (12)$$

Dans le cas d'un guide d'onde planaire yz, les solutions à ces équations, qui peuvent être choisies sans qu'elles ne dépendent de l'axe y, vont décrire le confinement du champ EM à l'intérieur et en proximité du cœur du guide. Elles sont divisées en deux ensembles d'équations indépendantes décrivant deux modes respectivement nommés Transverse Electrique TE ($E_z = 0$, $E_x = 0$, $E_y \neq 0$) et

Transverse Magnétique TM ($H_z = 0, H_x = 0, H_y \neq 0$). Par exemple, une polarisation TE signifie que le champ \vec{E} est parallèle aux interfaces. Dans cette configuration, la lumière est principalement confinée dans le cœur du guide, mais le confinement n'est pas parfait et des ondes évanescentes sont présentes dans l'environnement. Cela peut engendrer des pertes si ces ondes rentrent en contact avec des sources potentielles de diffraction (e.g. des irrégularités ou des traces de poussières).

La théorie du guidage optique selon différents modes guidés s'exprime par la relation de dispersion (forme classique au sens de la littérature) du guide d'onde qui peut être dérivée des équations précédentes et rendue possible grâce aux relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique transversal :

$$\frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot d \cdot \sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2} - \arctan\left(g_{sup} \cdot \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}}\right) - \arctan\left(g_{sub} \cdot \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sub}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}}\right) = m\pi \quad (13)$$

où $g_{sup} = g_{sub} = 1$ pour la polarisation TE et $g_{sup} = \left(\frac{n_c}{n_{sup}}\right)^2$ et $g_{sub} = \left(\frac{n_c}{n_{sub}}\right)^2$ pour la polarisation TM. Cette équation assure l'existence à l'intérieur du guide d'un nombre discret de modes guidés d'ordre m se propageant selon l'axe z et caractérisés par une constante de propagation β_m . Pour chaque ordre guidé, la constante de propagation est reliée à un indice effectif du guide n_{eff} par la relation suivante :

$$\beta_m = k \cdot n_{eff} \quad (14)$$

Avec $k = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ et λ_0 la longueur d'onde dans le vide.

À m fixé, la seule inconnue de l'équation (14) est donc l'indice effectif du guide n_{eff} . Connaissant cette valeur, on peut alors définir un intervalle d'indices effectifs variant entre l'indice de réfraction du cœur du guide et ceux des milieux qui l'entourent. Seuls les modes d'indice effectif compris entre ces valeurs pourront être confinés dans le cœur du guide :

$$n_{sup}, n_{sub} < n_{eff} < n_c$$

La résolution de l'équation de dispersion ne se fait pas de manière analytique, mais il est possible d'en trouver les solutions graphiquement ou numériquement. Chacun des indices effectifs n_{eff} est associé à un mode guidé confiné en proximité du cœur du guide. La recherche de ces modes propres permet ainsi de statuer sur la capacité de la structure à guider la lumière. Le profil d'intensité du champ électrique des trois premiers modes TE est illustrée schématiquement sur la figure I. 11 dans le cas simplifié d'une structure symétrique ($n_{sub} = n_{sup}$). D'après ces profils d'amplitude, on remarque que l'intensité du champ électromagnétique se répartit différemment dans le cœur du guide selon le mode envisagé.

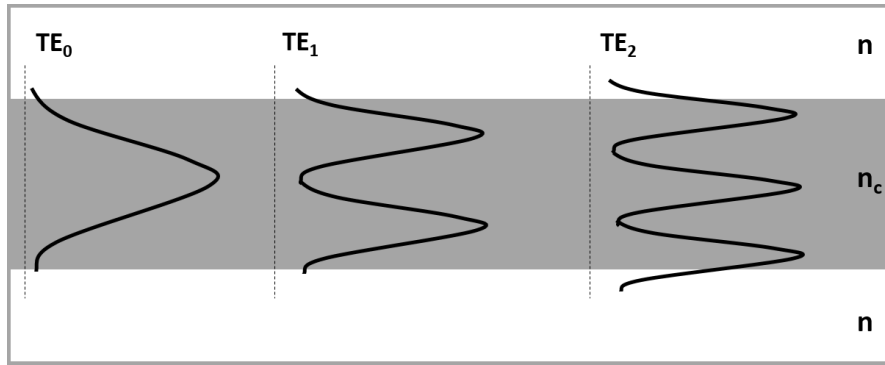


Figure I. 11 : Répartition des profils d'intensité des trois premiers modes TE dans un guide plan symétrique.

Le nombre de modes sera d'autant plus important que la différence d'indice de réfraction entre le guide et les milieux environnants ainsi que l'épaisseur du guide sont grandes. Il existe toutefois certaines limitations, dites par coupure de mode, conditionnant le guidage planaire. Cette coupure se traduit par une valeur limite d'épaisseur, appelée épaisseur de coupure et notée d_m , en dessous de laquelle le mode cesse d'être guidé. Pour une épaisseur donnée, la coupure de mode peut également être associée à une longueur d'onde de coupure de mode λ_m . En polarisation TE et pour une structure symétrique, ces deux valeurs s'expriment par les relations suivantes :

$$d_m = \frac{m\pi}{k\sqrt{n_c^2 - n^2}} \quad (15)$$

$$\lambda_m = \frac{2d\sqrt{n_c^2 - n^2}}{m} \quad (16)$$

Dans le cas d'une structure asymétrique, la valeur limite de condition de guidage correspond au cas où l'indice effectif du mode est égal à l'indice de réfraction du substrat (supposé supérieur à celui du superstrat). Donc il faut tenir compte de la dispersion de l'indice de réfraction en remplaçant n_{eff} par n_{sub} dans l'équation de dispersion 13. L'épaisseur de coupure en polarisation TE est alors donnée par :

$$d_m = \frac{m\pi + \arctan\left(\sqrt{\frac{n_{sub}^2 - n_{sup}^2}{n_c^2 - n_{sub}^2}}\right)}{\frac{2\pi}{\lambda_0}\sqrt{n_c^2 - n_{sub}^2}} \quad (17)$$

Cette relation nous permet de déterminer les épaisseurs de coupure des modes supportés par la structure pour garantir un mode guidé confiné dans la couche guidante.

Les considérations précédentes peuvent être illustrées quantitativement en prenant le cas de la structure représentée sur la figure I. 12. Nous considérons ici une couche mince caractérisée par un indice de réfraction $n \sim 1,75$, une épaisseur d , et dopée avec le fluorophore Rudpp ($\lambda_{exc} = 460$ nm et $\lambda_{em} = 610$ nm). Cette couche est déposée sur un substrat de verre d'indice $n = 1,54$ et le superstrat est de l'air ($n = 1$). A partir de l'équation 17, on peut déterminer l'intervalle d'épaisseur que doit présenter cette couche afin de supporter un mode vertical unique (guidage monomode). Pour le mode fondamental TE₀, l'épaisseur de coupure est de 64 nm pour $\lambda = 460$ nm et de 103 nm pour $\lambda = 610$ nm, et pour le deuxième mode TE₁, elle est de 294 nm pour $\lambda = 460$ nm et de 451 nm pour $\lambda = 610$ nm. Cela signifie que pour guider conjointement les ondes d'excitation et d'émission du fluorophore, le

guide plan doit avoir une épaisseur supérieure à 103 nm. Cependant, pour permettre un guidage vertical monomode (mode TE₀) aux deux longueurs d'onde, l'épaisseur doit rester inférieure à 294 nm.

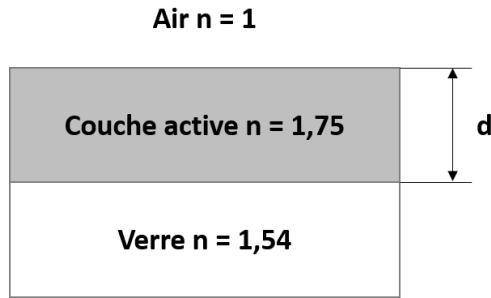


Figure I. 12 : Représentation d'une structure asymétrique (air/couche active/verre).

La propagation lumineuse dans un guide planaire est également conditionnée par différents phénomènes résumés dans le paragraphe suivant.

6.3.2 Autres phénomènes mis en jeu

6.3.2.1 Réfraction lumineuse

La propagation d'une onde selon l'axe z est tout d'abord conditionnée par la réfraction aux interfaces superstrat-guide et guide-substrat. Ceci est illustré dans la figure I. 13 dans le cas simplifié d'une structure symétrique constituée d'une couche haut indice (indice n_G , épaisseur d et angle critique de propagation θ_c à une longueur d'onde donnée) environnée d'air ($n_{sup} = n_{sub} = 1$).

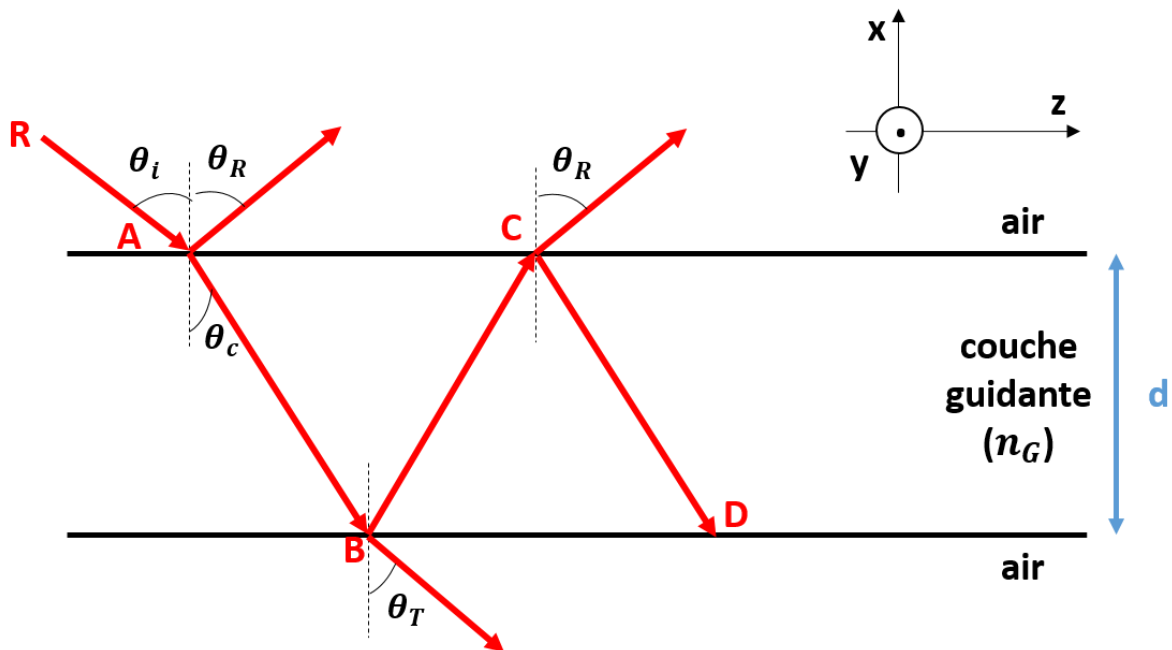


Figure I. 13 : Illustration schématique de l'influence de la réfraction sur la propagation lumineuse.

L'excitation d'un mode guidé n'est en principe pas possible avec cette configuration car les angles ne peuvent pas être inférieurs aux angles critiques et respecter la condition de réflexion totale interne. Néanmoins, comme décrit précédemment, un rayon lumineux d'intensité I_0 et d'incidence θ_i peut partiellement être injecté (point A) et se propager par réflexions multiples dans le cœur du guide (points B, C et D). A chaque réflexion, une partie du rayonnement va être extraite du guide de façon radiative selon deux chemins optiques. Dans le premier cas, le rayonnement est transmis depuis A à travers la couche haut indice puis extrait en B dans l'air servant de substrat (θ_T). Dans le deuxième cas, le rayonnement réfléchi en B va être transmis à travers la couche puis extrait en C vers l'air servant de superstrat (θ_R). De plus, en raison du phénomène de réfraction, les angles θ_i , θ_R et θ_T diffèrent de l'angle selon lequel le faisceau lumineux est transmis à travers la couche haut indice. En effet, d'après la loi de Snell-Descartes, à la frontière entre deux milieux d'indices de réfraction différents notés respectivement n_1 et n_2 , le faisceau franchissant le milieu 1 sous une incidence θ_1 selon la normale à cette interface va pénétrer le milieu 2 sous une incidence θ_2 telle que :

$$n_1 \cdot \sin(\theta_1) = n_2 \cdot \sin(\theta_2) \quad (18)$$

Ainsi, dans le cas où l'injection lumineuse dans un guide planaire ne se fait pas dans l'axe du guide, cette équation 18 va en particulier permettre de définir la gamme d'angles d'incidence compatible avec une injection et une propagation lumineuse dans le plan du guide (vs l'angle critique θ_c). Ceci aura une conséquence directe sur les travaux présentés dans les chapitres suivants.

6.3.2.2 Pertes optiques

Le guidage confiné de la lumière dans un guide planaire est également conditionné par des pertes optiques qui peuvent avoir deux origines, des pertes de propagation ou de couplage. Les pertes de propagation découlent de différents phénomènes. Par exemple, dans le cas où la transparence optique du guide à une longueur d'onde donnée n'est pas optimale, le signal lumineux va être partiellement absorbé au cours de sa propagation. Une inhomogénéité locale dans l'axe de propagation, par exemple due à des poussières sur la surface des guides ou due à des défauts de photolithographie, peut également provoquer des pertes de propagation. Lorsqu'un mode guidé est à la limite de la réflexion totale, la moindre modification optique selon l'axe de propagation peut en effet produire des pertes radiatives dans l'air ou dans le substrat.

Les pertes de couplage découlent quant à elles de l'efficacité avec laquelle le signal lumineux est injecté dans le guide planaire (ou en est extrait). Par exemple, lorsque l'injection ou l'extraction se font directement à partir des sections d'entrée ou de sortie du guide à l'aide d'une fibre optique, la qualité de clivage des deux sections va conditionner des pertes par diffusion causée par la rugosité de ces sections. Des pertes de couplage peuvent également découler de problèmes d'alignement ou de contact intime entre le guide et une fibre optique. Par exemple, la discontinuité d'indice de réfraction dans les différents milieux traversés (fibre/air et air/guide) occasionnera des pertes de couplage conséquentes.

Ces deux types de pertes cumulées se traduisent par des pertes dites par insertion. Ces pertes peuvent être caractérisées en mesurant la différence entre la puissance que l'on amène en entrée du guide (P_0) et celle que l'on récupère en sortie (P_1). Elles regroupent les pertes de couplage en entrée et en sortie de guide, caractérisées par un coefficient de perte α_c pour une longueur d'onde donnée,

et les pertes de propagation dans un guide de longueur L , caractérisées par un coefficient de perte α_p , selon l'équation suivante :

$$\text{Pertes par insertion} = 10 \log \frac{P_1}{P_0} = 2\alpha_c + \alpha_p L \quad (19)$$

Dans le travail présenté par la suite, nous n'avons pas cherché à quantifier ces pertes, mais l'intensité de fluorescence mesurée en mode guidé sera nécessairement conditionnée par les pertes d'insertion affectant le signal d'excitation (injection et guidage) et le signal d'émission (guidage et extraction).

6.4 Confinement de la lumière dans une structure en guide canal

Comme nous l'avons vu au paragraphe 6.3., les plateformes lumineuses CO sous la forme de guides d'onde planaires ont fait l'objet de nombreuses études mais elles restent encore limitées en termes de sensibilité de détection et nécessitent de nouveaux développements. Ceux-ci peuvent en particulier passer par des améliorations en termes de guidage optique des signaux d'excitation et d'émission. Une variante aux guides d'onde planaires peut permettre de répondre à cet objectif, la structuration sous la forme de guides d'onde canaux [51]. Un guide d'onde canal consiste en une structure guidante sous la forme d'un ruban de largeur finie qui réalise à la fois un confinement vertical (dans l'épaisseur d) et horizontal (dans la largeur L suivant l'axe y) de la lumière (figure I. 14). Un guide canal peut par exemple être obtenu en gravant sélectivement un guide planaire. Dans le cas d'un guide dopé avec un luminophore, ce type de structure doit favoriser un meilleur rendement de propagation des signaux d'excitation et d'émission dans l'axe z et devrait donc permettre une détection accrue de la lumière émise par le luminophore.

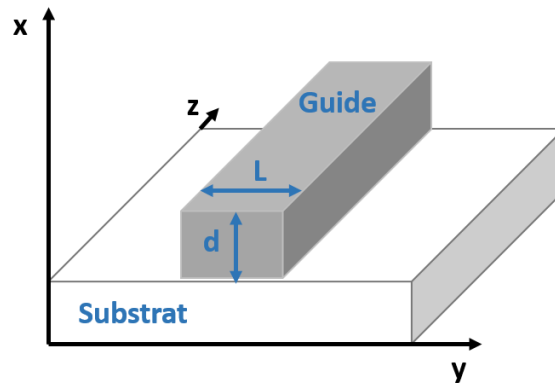


Figure I. 14 : Représentation 3D d'un guide canal à confinement 2D.

Les dimensionnalités d'un guide d'onde ont également un impact sur le confinement de la lumière. Ainsi, un guide d'onde monomode permet de mieux maîtriser la propagation des ondes lumineuses dans son cœur par rapport à un guide d'onde multimode, car les effets d'interférence entre les modes sont absents. Une approximation, qui permet de simplifier la théorie tout en restant proche du vrai système à modéliser, est que la largeur et l'épaisseur d'un guide canal doivent être de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde se propageant (d et $L \sim \lambda$) pour avoir un guide monomode dans les deux dimensions. Par exemple, dans le cadre de sa thèse qui précédait celle faisant l'objet de ce manuscrit, M. Bonnel a démontré le potentiel d'une architecture à base de guides d'onde canaux

élaborés par voie sol-gel et répondant à des critères multimode horizontalement et monomode verticalement. Ce travail a aussi mis en évidence la bonne concordance entre les études expérimentales et la modélisation, montrant que les outils de modélisation utilisés décrivent de manière fiable l'architecture sol-gel et fournissent des informations précieuses pour guider les optimisations expérimentales, notamment le profil et la dimensionnalité des composants constituant l'architecture. Pour plus de détail sur les méthodes de calcul numérique utilisées dans ce travail, qui remplacent la résolution complexe des équations de Maxwell dans le cas des guides canaux, le lecteur est invité à se reporter à la référence [52].

7. Couplage/découplage de la lumière dans un guide

7.1 Définitions et différents types de couplage

La principale problématique dans l'exploitation des capteurs optiques intégrés à base de guides d'onde repose sur la difficulté de coupler efficacement la lumière dans le cœur d'un guide planaire ou canal de faible épaisseur. Dans le cas de capteurs CO par luminescence, cette problématique adresse à la fois l'injection du signal d'excitation dans le cœur du guide et l'extraction du signal d'émission vers un photo-détecteur. Cette problématique a fait l'objet de nombreuses études dans le but de développer des capteurs performants en développant différentes techniques de couplage. Les trois techniques les plus couramment utilisées sont le couplage à l'aide d'une fibre optique, le couplage par prisme et le couplage par réseau de diffraction. Le choix de la technique suppose généralement un compromis entre les coûts de fabrication, l'aspect pratique et les performances du capteur.

Fibre optique :

Le couplage de la lumière sur la face à l'aide d'une fibre optique (« butt-coupling ») est une technique classique très utilisée basée sur l'injection et/ou l'extraction d'un signal lumineux en alignant une fibre sur la face d'entrée et/ou la face de sortie d'un guide planaire ou canal. Cette méthode demande une grande précision au niveau de l'alignement fibre-guide afin de limiter au mieux les pertes de couplage lors de l'injection et/ou de l'extraction lumineuse, ce qui est techniquement compliqué à réaliser dans le cas de guides intégrés monomodes de faible épaisseur. La méthode exige aussi un polissage rigoureux des deux faces d'entrée et sortie du guide.

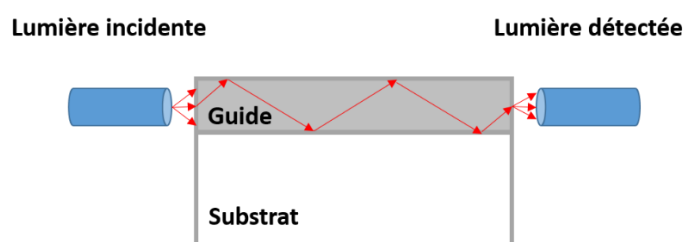


Figure I. 15 : Représentation schématique d'un couplage/découplage de type « butt-coupling » à l'aide d'une fibre optique.

Prisme :

Ce mode de couplage est une alternative performante nécessitant un prisme de haut indice présentant une géométrie spécifique. Le prisme est placé au-dessus du guide, en entrée et/ou sortie, et en est séparé par un film d'air de faible épaisseur et indice de réfraction. La lumière est totalement réfléchie à la base du prisme, et les ondes dans le prisme et dans le guide sont couplées par leurs champs évanescents [53]. L'utilisation d'un prisme offre une efficacité de couplage élevée, mais elle nuit à la rentabilité, à la planéité et à la robustesse globale de la plateforme optique en découlant. De plus, les dimensions du prisme peuvent fortement compliquer son adaptation à un système intégré de très petite taille et la réduction de ses dimensions va engendrer un coût supplémentaire notable.

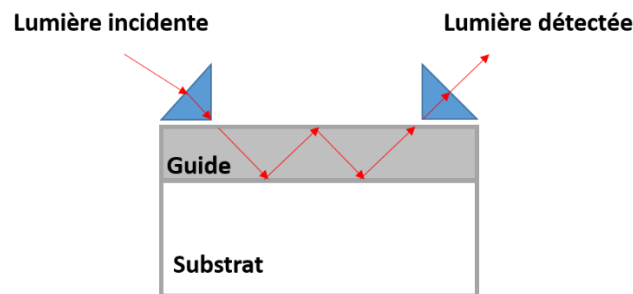


Figure I. 16 : Représentation schématique d'un couplage/découplage par prisme.

Réseau de diffraction :

L'utilisation de coupleurs utilisant un réseau de diffraction peut être considéré comme une alternative idéale car il s'agit d'une option peu coûteuse qui préserve la robustesse du capteur et présente des tolérances de positionnement beaucoup plus souples par rapport au couplage par « butt-coupling » [57]. La manière de procéder est très similaire à celle du prisme mais ce dispositif a l'avantage de pouvoir être directement gravé sur le guide, minimisant l'encombrement et l'investissement financier.

Un réseau de diffraction est un élément optique présentant une structuration périodique de son profil topologique (épaisseur/profondeur) ou optique (indice de réfraction). Cette structure permet de diffracter la lumière (monochromatique ou polychromatique) suivant différents angles. Les réseaux de diffraction sont définis par leur période Λ , leur indice de réfraction et, dans le cas d'un réseau à profil topologique comme cela sera étudié dans ce travail, leur profondeur de gravure d . Ces réseaux peuvent présenter différents types de profils, les plus rencontrés étant sinusoidal, triangulaire, carré et trapézoïdal. Dans ce travail, nous avons opté pour ce mode de couplage [56] et nous serons plus particulièrement concernés par des profils trapézoïdaux.

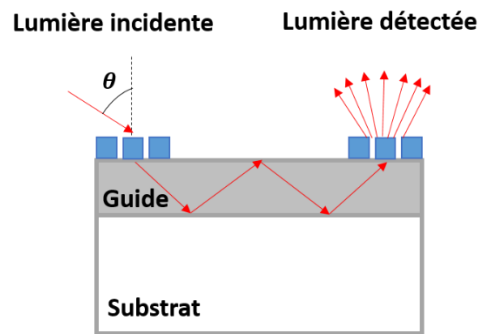


Figure I. 17 : Représentation schématique d'un couplage/découplage par réseau de diffraction.

7.2 Théorie simplifiée du couplage via un réseau de diffraction

L'efficacité de couplage entre un guide planaire ou canal et des réseaux de diffraction repose sur plusieurs aspects. Tout d'abord, la lumière injectée dans ou extraite du guide d'onde est découplée par les réseaux. Ceci fait appel à la distribution spatiale des ordres diffractés. Chaque ordre correspond à un angle de diffraction d'une onde plane injectée dans ou extraite du guide. La forme du réseau peut aussi avoir un impact sur son efficacité, c'est-à-dire le pourcentage de puissance de la lumière incidente couplée sur chaque angle de diffraction. Le couplage d'un réseau de diffraction et d'un guide schématisé dans la figure I. 18 montre que l'onde couplée dans le guide peut prendre plusieurs directions.

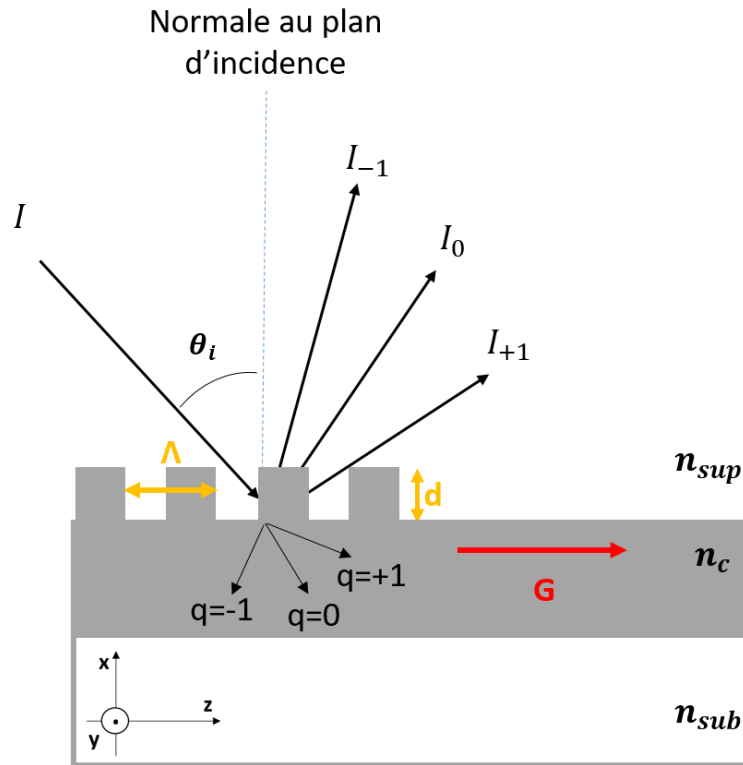


Figure I. 18 : Schéma en coupe simplifié d'un réseau de diffraction sur un guide. I représente le faisceau incident, I_0 le faisceau réfléchi d'ordre 0 (sans diffraction), et I_{-1} et I_{+1} les faisceaux de premier ordre réfléchis par diffraction dans le superstrat (les faisceaux transmis par diffraction dans le substrat sont aussi à considérer mais ne sont pas illustrés pour clarifier la figure) ; $q = 0$ représente le faisceau non diffracté traversant le guide, et $q = -1$ et $q = +1$ les faisceaux de premier ordre couplés dans le guide par diffraction ; G représente un mode guidé propagatif (un mode guidé dans la direction inverse (mode contra-propagatif) est également à considérer mais non représenté ici pour clarifier la figure).

La théorie du couplage entre un réseau et un guide, décrite dans la Réf. [57], peut être résumée comme suit selon la présentation schématique de la figure I. 18. Un faisceau lumineux incident d'intensité I est réfléchi (ou transmis) en partie dans les milieux extérieurs (substrat et superstrat) par le réseau selon différents ordres diffractés. Une autre partie du faisceau atteignant le guide selon différents angles d'incidence θ_i est quant à elle injectée dans le guide et ensuite susceptible de se propager dans son cœur. La structure du guide d'onde ne peut toutefois supporter qu'un nombre discret de modes guidés, ce qui nécessite un couplage entre le faisceau diffracté et un mode guidé. La condition de couplage peut être calculée à partir de l'équation des réseaux :

$$n_{eff} = n_{sup} \cdot \sin \theta_i + m \cdot \frac{\lambda_0}{\Lambda} \quad (20)$$

Avec n_{eff} indice de réfraction effectif du mode guidé, n_{sup} indice de réfraction du superstrat en surface du réseau, par exemple l'air ($n_{sup} = 1$) ou l'eau ($n_{sup} = 1,33$), m ordre de couplage diffracté, Λ période du réseau et λ_0 longueur d'onde dans l'espace libre.

Cette équation détermine les angles d'incidence permettant l'injection et la propagation de la lumière dans le plan ou l'axe du guide. Elle peut également être utilisée dans une configuration inverse

pour déterminer les angles d'extraction vers le détecteur depuis un signal lumineux se propageant selon un mode guidé, ceci en appliquant le principe du retour inverse de la lumière. Ce travail de thèse vise donc à proposer une architecture guide d'onde canal / réseau de diffraction qui permettra à terme de détecter l'OD dans un milieu aqueux. Par rapport à de l'air utilisé comme superstrat, en couvrant la surface de la structure présentée sur la figure I. 18 avec de l'eau, l'indice effectif du mode guidé et donc l'angle de couplage θ_i peuvent également être modifiés selon l'équation (20), comme illustré sur la figure I. 19. Dans ces conditions, il peut donc être nécessaire d'ajuster les angles d'injection et d'extraction lumineuse via les réseaux de diffraction selon le milieu dans lesquels les mesures en configuration guidée sont effectuées.

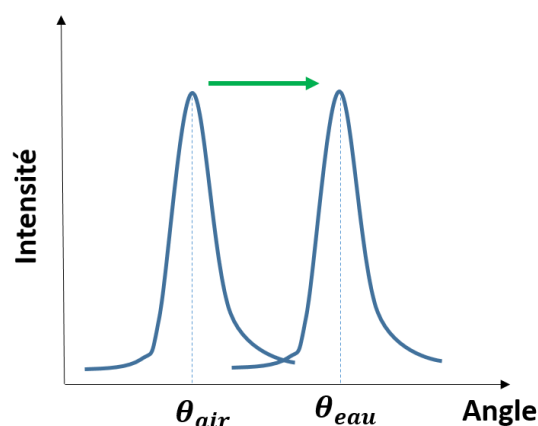


Figure I. 19 : Intensité de la lumière réfléchie par diffraction selon un ordre diffracté donné et selon le milieu environnant le réseau de diffraction.

8. Conclusion

Ce chapitre restitue un état de l'art des différents types de capteurs à détection d'oxygène dissous. En particulier, les capteurs CO présentent un bien meilleur potentiel de détection d'oxygène par rapport à des capteurs électrochimiques traditionnels. Différentes plateformes de détection optique ont été détaillées, afin d'en saisir les enjeux et les limites, ce qui jette les bases essentielles indispensables à la bonne compréhension des travaux présentés dans ce manuscrit et introduit les études décrites dans les chapitres qui suivent. Ainsi, ce travail de thèse vise à développer une technologie de transduction optique innovante, constituant le cœur d'une nouvelle génération de capteur CO d'oxygène, et à étudier un dispositif de détection d'OD miniaturisé en intégrant une architecture fluorescente dans un système micro-fluidique adapté à des mesures de fluorescence en solution aqueuse. Cette architecture sera composée d'un guide d'onde canal dopé avec le fluorophore Rudpp et doté à chaque extrémité de réseaux de diffraction. Dans cette configuration, le guide d'onde canal permettra de confiner la lumière en hauteur et en largeur et de propager les signaux d'excitation et d'émission dans une direction donnée. Les réseaux de diffraction permettront quant à eux une injection efficace du signal d'excitation dans le cœur du guide d'onde canal et une extraction efficace du signal d'émission vers un photo-détecteur.

Bibliographie

- [1] E. Bakker et M. Telting-Diaz, « Electrochemical Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 74, n° 12, p. 2781-2800, juin 2002, doi: 10.1021/ac0202278.
- [2] J. R. Stetter, W. R. Penrose, et S. Yao, « Sensors, Chemical Sensors, Electrochemical Sensors, and ECS », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, n° 2, p. S11, 2003, doi: 10.1149/1.1539051.
- [3] B. D. M. Craith, C. M. Donagh, A. K. Mcevoy, T. Butler, G. O’Keeffe, et V. Murphy, « Optical chemical sensors based on sol-gel materials: Recent advances and critical issues », *J Sol-Gel Sci Technol*, vol. 8, n° 1-3, p. 1053-1061, févr. 1997, doi: 10.1007/BF02436983.
- [4] D. Wencel, T. Abel, et C. McDonagh, « Optical Chemical pH Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 1, p. 15-29, janv. 2014, doi: 10.1021/ac4035168.
- [5] C. Chaima, « Mémoire présenté pour l’obtention Du diplôme de Master Académique », p. 99.
- [6] B. Valeur, *Molecular Fluorescence Principles and Applications*. 2001.
- [7] ISADORE B. BERLMAN, *HANDBOOK OF FLUORESCENCE SPECTRA OF AROMATIC MOLECULES*, SECOND. New York and London: ACADEMIC PRESS, 1971.
- [8] J. N. Demas, B. A. DeGraff, et Wenying. Xu, « Modeling of Luminescence Quenching-Based Sensors: Comparison of Multisite and Nonlinear Gas Solubility Models », *Anal. Chem.*, vol. 67, n° 8, p. 1377-1380, avr. 1995, doi: 10.1021/ac00104a012.
- [9] Y. Tian *et al.*, « Dually fluorescent sensing of pH and dissolved oxygen using a membrane made from polymerizable sensing monomers », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 147, n° 2, p. 714-722, juin 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.03.029.
- [10] E. R. Carraway, J. N. Demas, et B. A. DeGraff, « Luminescence quenching mechanism for microheterogeneous systems », *Anal. Chem.*, vol. 63, n° 4, p. 332-336, févr. 1991, doi: 10.1021/ac00004a006.
- [11] X. Wang et O. S. Wolfbeis, « Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 10, p. 3666-3761, 2014, doi: 10.1039/C4CS00039K.
- [12] X. Wang et O. S. Wolfbeis, « Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 10, p. 3666-3761, 2014, doi: 10.1039/C4CS00039K.
- [13] M. E. Lippitsch et S. Draxler, « Luminescence decay-time-based optical sensors: principles and problems », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 11, n° 1-3, p. 97-101, mars 1993, doi: 10.1016/0925-4005(93)85243-4.
- [14] P. Hartmann et W. Trettnak, « Effects of Polymer Matrices on Calibration Functions of Luminescent Oxygen Sensors Based on Porphyrin Ketone Complexes », *Anal. Chem.*, vol. 68, n° 15, p. 2615-2620, août 1996, doi: 10.1021/ac960008k.
- [15] E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, et J. R. Bacon, « Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes », *Anal. Chem.*, vol. 63, n° 4, p. 337-342, févr. 1991, doi: 10.1021/ac00004a007.
- [16] M. Hajj-Hassan *et al.*, « Direct-Dispense Polymeric Waveguides Platform for Optical Chemical Sensors », *Sensors*, vol. 8, n° 12, p. 7636-7648, déc. 2008, doi: 10.3390/s8127636.
- [17] G. O’Keeffe, B. D. MacCraith, A. K. McEvoy, C. M. McDonagh, et J. F. McGilp, « Development of a LED-based phase fluorimetric oxygen sensor using evanescent wave excitation of a sol-gel immobilized dye », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 29, n° 1-3, p. 226-230, oct. 1995, doi: 10.1016/0925-4005(95)01687-2.
- [18] K. S. McMillan, A. G. McCluskey, A. Sorensen, M. Boyd, et M. Zagnoni, « Emulsion technologies for multicellular tumour spheroid radiation assays », *Analyst*, vol. 141, n° 1, p. 100-110, 2016, doi: 10.1039/C5AN01382H.

- [19] D. Wencel, B. D. MacCraith, et C. McDonagh, « High performance optical ratiometric sol-gel-based pH sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 139, n° 1, p. 208-213, mai 2009, doi: 10.1016/j.snb.2008.12.066.
- [20] A. Mills et M. Thomas, « Fluorescence-based Thin Plastic Film Ion-pair Sensors for Oxygen », *Analyst*, vol. 122, n° 1, p. 63-68, 1997, doi: 10.1039/a606124i.
- [21] Y. Cao, Y.-E. Lee Koo, et R. Kopelman, « Poly(decyl methacrylate)-based fluorescent PEBBLE swarm nanosensors for measuring dissolved oxygen in biosamples », *Analyst*, vol. 129, n° 8, p. 745, 2004, doi: 10.1039/b403086a.
- [22] P. Hartmann, W. Ziegler, G. Holst, et D. W. Lübbers, « Oxygen flux fluorescence lifetime imaging », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 38, n° 1-3, p. 110-115, janv. 1997, doi: 10.1016/S0925-4005(97)80179-7.
- [23] P. Hartmann et W. Trettnak, « Effects of Polymer Matrices on Calibration Functions of Luminescent Oxygen Sensors Based on Porphyrin Ketone Complexes », *Anal. Chem.*, vol. 68, n° 15, p. 2615-2620, août 1996, doi: 10.1021/ac960008k.
- [24] R. Ambekar, J. Park, D. B. Henthorn, et C.-S. Kim, « Photopatternable Polymeric Membranes for Optical Oxygen Sensors », *IEEE Sensors J.*, vol. 9, n° 2, p. 169-175, févr. 2009, doi: 10.1109/JSEN.2008.2011069.
- [25] M. Barczak, C. McDonagh, et D. Wencel, « Micro- and nanostructured sol-gel-based materials for optical chemical sensing (2005–2015) », *Microchim Acta*, vol. 183, n° 7, p. 2085-2109, juill. 2016, doi: 10.1007/s00604-016-1863-y.
- [26] C. McDonagh, B. D. MacCraith, et A. K. McEvoy, « Tailoring of Sol-Gel Films for Optical Sensing of Oxygen in Gas and Aqueous Phase », *Anal. Chem.*, vol. 70, n° 1, p. 45-50, janv. 1998, doi: 10.1021/ac970461b.
- [27] P. Lavin, C. M. McDonagh, et B. D. MacCraith, « Optimization of Ormosil Films for Optical Sensor Applications », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 13, p. 5, 1998.
- [28] B. O'Regan et M. Gratzel, « A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films », vol. 353, p. 4, 1991.
- [29] A. Mills, A. Graham, et C. O'Rourke, « A novel, titania sol-gel derived film for luminescence-based oxygen sensing », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 190, p. 907-912, janv. 2014, doi: 10.1016/j.snb.2013.08.097.
- [30] Wenying. Xu, R. Clayton. McDonough, Brandi. Langsdorf, J. N. Demas, et B. A. DeGraff, « Oxygen Sensors Based on Luminescence Quenching: Interactions of Metal Complexes with the Polymer Supports », *Anal. Chem.*, vol. 66, n° 23, p. 4133-4141, déc. 1994, doi: 10.1021/ac00095a004.
- [31] O Wolfbeis et R Narayanaswamy, *In Optical sensors: industrial, environmental, and diagnostic applications*. New York, 2004.
- [32] Orellana, G., Moreno-Bondi, M. C., Garcia-Fresnadillo, D., et Marazuela, M. D., *In Frontiers in Chemical Sensors: Novel Principles and Techniques*. New York, 2005.
- [33] J. R. Bacon et J. N. Demas, « Determination of oxygen concentrations by luminescence quenching of a polymer-immobilized transition-metal complex », *Anal. Chem.*, vol. 59, n° 23, p. 2780-2785, déc. 1987, doi: 10.1021/ac00150a012.
- [34] A. Mills et F. Collé Williams, « Chemical influences on the luminescence of ruthenium diimine complexes and its response to oxygen », *Thin Solid Films*, vol. 306, n° 1, p. 163-170, août 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(97)00246-0.
- [35] E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff, et J. R. Bacon, « Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes », *Anal. Chem.*, vol. 63, n° 4, p. 337-342, févr. 1991, doi: 10.1021/ac00004a007.
- [36] B. D. MacCraith et C. McDonagh, « Enhanced Fluorescence Sensing Using Sol-Gel Materials », *Journal of Fluorescence*, vol. Vol. 12, Nos. 3/4, p. 10, déc. 2002.
- [37] B. D. MacCraith, « Optical chemical sensors based on sol-gel-derived films », *Sol-Gel and polymer Photonic Devices, M.*, 29 juillet 1997.

- [38] Lin. Yang et S. Scott. Saavedra, « Chemical Sensing Using Sol-Gel Derived Planar Waveguides and Indicator Phases », *Anal. Chem.*, vol. 67, n° 8, p. 1307-1314, avr. 1995, doi: 10.1021/ac00104a002.
- [39] P. J. Skrdla, S. S. Saavedra, N. R. Armstrong, S. B. Mendes, et N. Peyghambarian, « Sol-Gel-Based, Planar Waveguide Sensor for Water Vapor », *Anal. Chem.*, vol. 71, n° 7, p. 1332-1337, avr. 1999, doi: 10.1021/ac980795g.
- [40] O. Lev, B. I. Kuyavskaya, I. Gigozin, M. Ottolenghi, et D. Avnir, « A high-sensitivity photometric method based on doped Sol-Gel glass detectors: determination of sub-ppb divalent iron », *Fresenius J Anal Chem*, vol. 343, n° 4, p. 370-372, 1992, doi: 10.1007/BF00322873.
- [41] James N. Demas, B. A. DeGraff, et Patricia B. Coleman, « Oxygen Sensors Based On Luminescence Quenching », *Analytical Chemistry News & Features*, vol. 71, n° 793A-800A, déc. 1999.
- [42] C. McDonagh, C. S. Burke, et B. D. MacCraith, « Optical Chemical Sensors », *Chem. Rev.*, vol. 108, n° 2, p. 400-422, févr. 2008, doi: 10.1021/cr068102g.
- [43] B. D. MacCraith *et al.*, « Fibre optic oxygen sensor based on fluorescence quenching of evanescent-wave excited ruthenium complexes in sol-gel derived porous coatings », *Analyst*, vol. 118, n° 4, p. 385-388, 1993, doi: 10.1039/AN9931800385.
- [44] D. Wencel, T. Abel, et C. McDonagh, « Optical Chemical pH Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 1, p. 15-29, janv. 2014, doi: 10.1021/ac4035168.
- [45] L. Yang, S. S. Saavedra, et N. R. Armstrong, « Sol-Gel-Based, Planar Waveguide Sensor for Gaseous Iodine », *Anal. Chem.*, vol. 68, n° 11, p. 1834-1841, juin 1996, doi: 10.1021/ac960033q.
- [46] RamakantSrivastava, CarmenBao, et CarlosGómez-Reino, « Planar-surface-waveguide evanescent-wave chemical sensors », *Sensors and Actuators A: Physical*, p. 165-171, novembre 1995.
- [47] B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, G. O'Keeffe, A. K. McEvoy, T. Butler, et F. R. Sheridan, « Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors », p. 7.
- [48] R. Bernini, N. Cennamo, A. Minardo, et L. Zeni, « Planar Waveguides for Fluorescence-Based Biosensing: Optimization and Analysis », *IEEE Sensors J.*, vol. 6, n° 5, p. 1218-1226, oct. 2006, doi: 10.1109/JSEN.2006.881408.
- [49] E. Benito-Peña, M. G. Valdés, B. Glahn-Martínez, et M. C. Moreno-Bondi, « Fluorescence based fiber optic and planar waveguide biosensors. A review », *Analytica Chimica Acta*, vol. 943, p. 17-40, nov. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.08.049.
- [50] D. L. Lee, *Electromagnetism Principles of Integrated Optics*. New York: Wiley-Interscience, 1986.
- [51] S. Somekh, E. Garmire, A. Yariv, H. L. Garvin, et R. G. Hunsperger, « Channel optical waveguide directional couplers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 22, n° 1, p. 46-47, janv. 1973, doi: 10.1063/1.1654468.
- [52] M. Bonnel, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, et M. Langlet, « Micro-structuration of a sol-gel architecture for channel waveguide / diffraction grating coupling », *Optical Materials*, vol. 92, p. 36-45, juin 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.04.009.
- [53] T. E. Plowman, S. S. Saavedra, et W. M. Reichert, « Planar integrated optical methods for examining thin films and their surface adlayers », *Biomaterials*, vol. 19, n° 4-5, p. 341-355, mars 1998, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00113-0.
- [54] D. Taillaert *et al.*, « Grating Couplers for Coupling between Optical Fibers and Nanophotonic Waveguides », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 45, n° 8A, p. 6071-6077, août 2006, doi: 10.1143/JJAP.45.6071.
- [55] X. Wei et S. M. Weiss, « Guided mode biosensor based on grating coupled porous silicon waveguide », *Opt. Express*, vol. 19, n° 12, p. 11330, juin 2011, doi: 10.1364/OE.19.011330.
- [56] S. K. Case et M. K. Han, « Multi-mode holographic waveguide coupler », *Optics Communications*, vol. 15, n° 2, p. 306-307, oct. 1975, doi: 10.1016/0030-4018(75)90309-0.
- [57] X. Wei *et al.*, « Grating couplers on porous silicon planar waveguides for sensing applications », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, n° 12, p. 123113, déc. 2008, doi: 10.1063/1.3043579.

Chapitre II : Procédures expérimentales

1. Synthèse par voie sol-gel.....	34
1.1. Généralités	34
1.2. Elaboration du sol.....	36
1.3. Elaboration des films minces	38
1.4. Résine photosensible inorganique.....	39
2. Photolithographie.....	40
3. Techniques de caractérisation opto-géométrique.....	41
3.1. Microscopie optique.....	41
3.2. Microscopie à force atomique	41
3.3. Profilométrie optique	42
3.4. Ellipsométrie spectroscopique	43
4. Conclusion	44
Bibliographie.....	45

Le premier chapitre présentait un état de l'art dans le développement d'un capteur chimique optique en particulier lié à la conception de la plateforme sur laquelle il repose. La technique de fabrication de la plateforme utilisée dans cette thèse est basée sur le procédé sol-gel. Les capteurs chimiques optiques dérivés du sol-gel ont fait l'objet de nombreuses études. En raison de sa polyvalence, cette technologie est appliquée dans la synthèse de matériaux inorganiques pour produire des matrices de support poreux hautement sensibles et sélectives, adaptées aux exigences de l'application visée [1]. Ce chapitre est tout d'abord dédié à la présentation des principes du procédé sol-gel permettant ensuite d'élaborer des films photogravables sensibles à l'O₂ pour une détection basée sur des mesures de luminescence. Ce sont des résines sol-gel tout inorganiques à base de TiO₂ qui seront exploitées dans cette thèse. Ces résines ont été dopées avec le complexe Rudpp qui est sensible à l'oxygène comme introduit au chapitre précédent. Cette matrice sol-gel sert également de barrière pour empêcher des espèces autres que l'oxygène d'interagir avec le Rudpp.

1. Synthèse par voie sol-gel

1.1. Généralités

Le procédé de solution-gélification connu sous l'abréviation sol-gel constitue, parmi bien d'autres voies, une méthode de synthèse dite de « chimie douce » particulièrement exploitée. En 1846, Ebelmen a découvert la première polymérisation sol-gel (la production d'oxyde simple) qui consistait en « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». En 1930, cette méthode a été exploitée par Geffcken dans la préparation de films d'oxyde. De cette innovation ont ensuite découlé plusieurs produits développés par la société Allemande Schott spécialisée dans l'industrie du verre [2]. Les applications reposant sur le procédé sol-gel sont désormais multiples car, comme nous le verrons ci-dessous, ce procédé offre des caractéristiques remarquables dans la production des matériaux [3]. Le procédé sol-gel désigne la préparation de matériaux par voie chimique en passant par un processus de polymérisation inorganique pour former des chaînes réticulées de type métal-oxygène-métal (M-O-M) via des réactions d'hydrolyse-condensation. La formation d'un réseau d'oxyde se fait à partir de précurseurs moléculaires en solution qui vont former un *sol* puis un *gel*, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Il est donc tout d'abord important de définir ces deux termes [4].

- Un sol est défini par une suspension stable de particules colloïdales (diamètre ~1-1000 nm) dispersées dans un liquide. Pour qu'un sol stable soit obtenu, ces particules solides, plus denses que le liquide environnant, doivent être suffisamment petites pour que les forces responsables de leur dispersion soient supérieures à celles de la pesanteur.
- Un gel est un réseau rigide tridimensionnel interconnecté au sein duquel le solvant est piégé dans des pores de dimensions submicroniques et des chaînes réticulées. Le gel est qualifié de colloïdal si le réseau est constitué de particules tridimensionnelles, alors qu'un gel constitué de macromolécules est appelé gel polymérique.

Le passage par ces étapes intermédiaires permet de contrôler finement la formation du matériau solide final selon l'application souhaitée, et il conduit à des matériaux sous des formes très variées, telles que des films minces, nano-poudres, fibres ou encore des matériaux massifs [5].

Dans une procédure typique, le précurseur métallique, généralement un alcoxyde (voir ci-après), est combiné avec de l'eau dans un solvant organique [6]. En effet, l'alcoxyde et l'eau n'étant pas miscibles, il est nécessaire d'ajouter un solvant (généralement un alcool) pour les rendre miscibles et faciliter l'hydrolyse de l'alcoxyde avec un catalyseur approprié (acide ou base). Lors de la transformation sol-gel, la viscosité de la solution augmente progressivement au fur et à mesure que le sol s'interconnecte pour former, par condensation du précurseur hydrolysé, un réseau rigide et poreux, le gel. Les étapes du procédé sol-gel sont illustrées dans la figure II. 1.

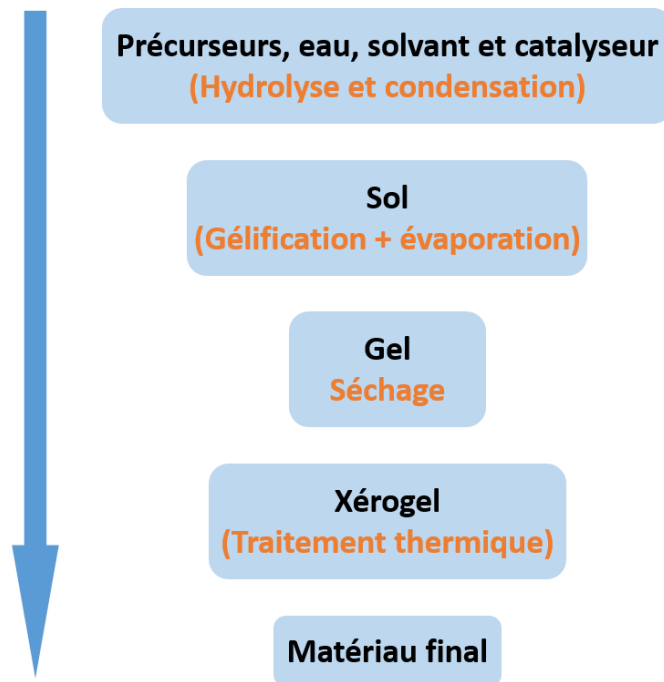


Figure II. 1 : Etapes du procédé sol-gel.

Le séchage du gel peut être effectué en conditions atmosphériques, ou par traitement thermique à basse température, conduisant à un « xérogel » (gel sec) après évaporation du solvant. Après séchage, le matériau final est ensuite obtenu grâce à un traitement thermique à plus haute température donnant lieu à une densification supplémentaire du matériau et à toute sorte de propriétés conditionnant sa fonctionnalité. Dans la littérature, deux voies de synthèses sont possibles, la voie ionique dont les précurseurs sont des sels inorganiques dissous dans une solution aqueuse, et la voie « chimie de coordination » qui nécessite des précurseurs dissous dans un milieu organique et hydrolysable, dont les ligands seront des groupements alcool, autrement dit des alcoxydes. Les alcoxydes de métaux de transition ou de silicium sont en particulier des précurseurs de choix pour cette seconde voie de synthèse qui sera celle utilisée dans l'élaboration de notre sol. Plusieurs paramètres peuvent influencer les réactions d'hydrolyse et de condensation, et par conséquent les caractéristiques du matériau final, tels que le pH du sol, le taux d'hydrolyse, le solvant, le taux de dilution et la nature du précurseur alcoxyde, le vieillissement du sol et la température.

Les matériaux dérivés du sol-gel présentent de nombreux avantages, parmi lesquels nous pouvons citer [5,7] :

- Une bien plus faible température de synthèse et de traitement thermique que celles utilisées dans les méthodes conventionnelles.
- L'obtention d'un matériau final de grande pureté, conduisant en particulier à des films minces parfaitement transparents, ce qui est un plus indéniable pour des applications optiques.
- Une répartition homogène des dopants dans la matrice, sans phénomène de ségrégation, en les ajoutant simplement au sol avant sa gélification.
- Une grande versatilité de mises en forme. Par exemple, les films minces sont le plus souvent utilisés dans les applications comme capteurs, domaines auxquels sont destinés les matériaux étudiés dans cette thèse, les monolithes sont fréquemment exploités pour des mesures spectroscopiques, ou encore des nano-poudres à surface spécifique élevée sont utiles dans les applications à la catalyse.
- Les matériaux formés sont chimiquement, photochimiquement et électrochimiquement stables.

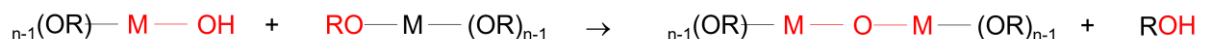
1.2. Elaboration du sol

Comme indiqué précédemment, la polymérisation inorganique dans le sol se fait par deux réactions d'hydrolyse et de condensation. La formule générale simplifiée des alkoxydes peut s'écrire $M(OR)_n$ avec M un métal de valence n et R un radical alkyl (donc OR un groupement alkoxy). Le TIPT (tétraisopropoxyde de titane) est le précurseur alkoxyde utilisé dans la préparation de notre sol. Pendant l'étape d'hydrolyse, le précurseur réagit de manière plus ou moins rapide avec l'eau contenue dans la solution. Cette étape conduit à l'hydroxylation partielle ou totale du précurseur selon la réaction suivante :

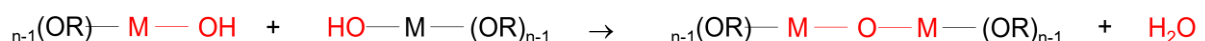


Lors de cette réaction, un groupe hydroxyle va se lier au métal par transfert d'un proton avec formation de l'alcool parent (ROH) comme coproduit de réaction. Le taux d'hydroxylation des précurseurs dépend de la quantité d'eau présente dans la solution [8]. Les espèces réactives $HO-M-(OR)_{n-1}$ formées peuvent ensuite réagir entre elles pour former les liaisons M-O-M conduisant à un réseau d'oxyde métallique, ceci par les réactions de condensation (alcoxolation ou oxolation) suivantes.

- L'alcoxolation conduit à la formation de liaisons M-O-M avec libération d'une molécule d'alcool :

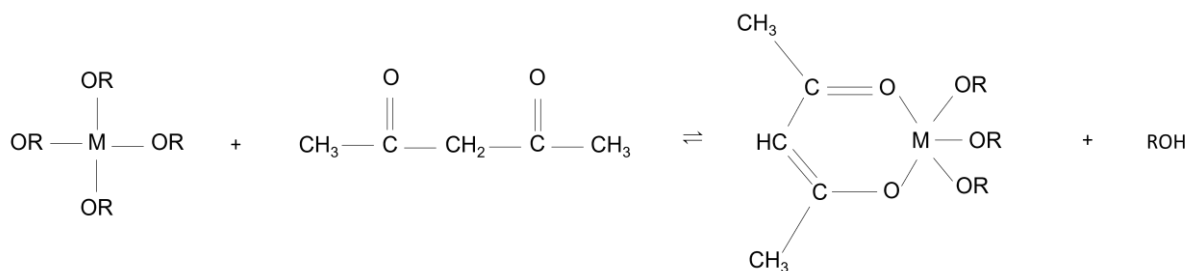


- L'oxolation conduit à la formation de liaisons M-O-M avec libération d'une molécule d'eau :



Ces réactions conditionnent la transformation conduisant de la solution au sol. Le principal problème rencontré dans cette synthèse provient de la réactivité des alkoxydes. En particulier, la grande sensibilité de l'alkoxyde de titane à l'eau rend sa transformation sol-gel très rapide et donc difficile à contrôler [9]. Ceci peut par exemple conduire à la précipitation du précurseur en solution,

même lorsque celui-ci est fortement dilué dans un solvant, et le sol résultant ne sera plus exploitable en particulier pour le dépôt de films minces. Il est donc nécessaire de contrôler rigoureusement les cinétiques des étapes réactionnelles, ce qui constitue un aspect clé dans l'élaboration du sol. Pour cela, il existe plusieurs méthodes dont deux seront employées dans ce travail. La première consiste à introduire un catalyseur acide en excès. Ceci va conduire à la protonation de l'alkoxyde et, par effet de répulsion électrostatique, réduira la probabilité d'interaction entre espèces hydrolysées dans le sol et ralentira donc la réaction de condensation. Au LMGP, M. Burgos et al ont étudié l'ajout d'un catalyseur inorganique (HCl) dans le sol de TIPT [9]. Ils ont pu définir des conditions idéales (pH, concentration molaire du précurseur et rapport molaire entre les molécules d'eau et de précurseur) permettant d'aboutir à des solutions stables de longue durée de vie en bouteille. Le deuxième moyen permettant d'obtenir une stabilisation chimique du sol repose sur une modification de l'alkoxyde [10]. En général, cette modification s'opère via une substitution nucléophile entre un ligand organique et un groupement alkoxy. Ceci réduit la quantité de groupements alkoxy susceptibles d'être hydrolysés, ce qui va donc de nouveau ralentir la transformation sol-gel. Un grand nombre d'études ont été réalisées sur les procédés sol-gel impliquant la modification chimique de plusieurs types d'alkoxydes [11]. A titre d'exemple, on peut citer l'acétylacétone [12] étudié dans la modification des alkoxydes de titane [13]. Par déprotonation, ces modificateurs créent des cycles chélates avec le métal, formant un complexe stable [14], comme illustré par la réaction suivante :



Cette méthode nécessite ensuite l'élimination du complexe pour optimiser les propriétés du matériau solide final, ce qui impose un traitement thermique post-réactionnel à relativement haute température. Dans notre travail, nous utiliserons le Benzoyl Acétone (BzAc) en tant que complexant, car il apporte d'une part la stabilité du sol nécessaire au dépôt de couches minces de bonne qualité optique et d'autre part il confère leur photosensibilité aux films xérogel déposés une fois ceux-ci exposés aux UVA, comme cela sera détaillé par la suite.

Toutes ces étapes prennent place durant la préparation du sol et, après un certain temps, elles conduisent à un état chimique stable en bouteille. Dans nos conditions, le sol peut être utilisé après 24 heures de stabilisation à température ambiante pour déposer ensuite un film liquide. Les étapes d'hydrolyse et condensation continuent de procéder lors de l'évaporation du solvant post-dépôt, et les polymères inorganiques vont se développer (réactions de polycondensation) jusqu'à former le gel en couche mince constitué de chaînes (M-O)_n. Une évaporation complète du solvant conduit finalement à un gel sec (film xérogel). Cette évaporation ne doit toutefois pas être trop rapide faute de quoi une fine couche solide va se former à la surface du film, ce qui va nuire à l'évaporation du solvant dans ses couches profondes. Le gel restera alors gorgé de solvant dans son épaisseur, ce qui risque de dégrader le film déposé par fissuration ou délamination. Le processus d'évaporation dans le procédé sol-gel est donc une étape clé pour obtenir un film xérogel homogène dans toute son épaisseur. Cette étape peut se faire à température ambiante mais il est souvent nécessaire de recourir

à un traitement thermique afin de parfaire les transformations structurales du réseau oxyde. Cette température ne doit toutefois pas être trop élevée pour que l'évaporation du solvant demeure suffisamment lente. Tous ces aspects feront l'objet d'une étude spécifique présentée dans le chapitre III. Finalement, un traitement thermique à plus haute température peut ensuite être effectué pour conduire à un film solide dense et en optimiser les propriétés physico-structurales. L'ensemble du processus est résumé dans la figure II. 2.

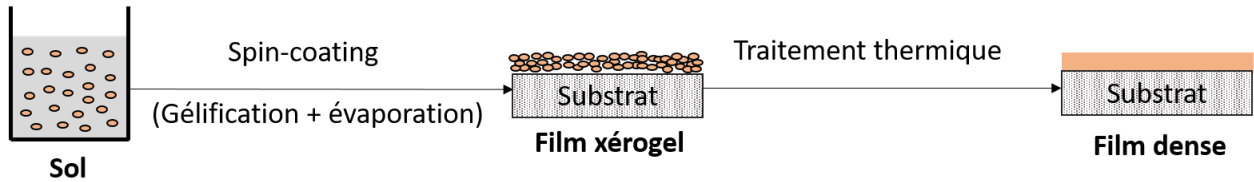


Figure II. 2 : Différentes étapes conduisant du sol à un film d'oxyde dense.

1.3. Elaboration des films minces

De nombreuses méthodes de dépôt permettant d'aboutir à des films minces ont été développées, que ce soit par voie chimique ou par voie physique. Les principales techniques employées sont listées ci-dessous.

- Dépôt physique en phase vapeur (PVD) : par exemple pulvérisation cathodique, utilisation d'un arc cathodique sous basse pression, dépôt par faisceau laser ou encore par faisceau électronique.
- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD) : transport de vapeurs chaudes de précurseur vers la surface d'un substrat chauffé sur laquelle ces vapeurs vont réagir pour former une couche mince. Plusieurs options existent, telles que la MOCVD (utilisant des précurseurs organo-métalliques) ou la PECVD (assistée par plasma), ainsi qu'une variante originale, l'ALD (dépôt de couches atomiques).
- Dépôt en phase liquide : des méthodes par spray-coating peuvent être utilisées (une solution liquide est pulvérisée sur le substrat à l'aide d'un nébuliseur pneumatique, électrostatique, ou encore à ultrasons), mais les méthodes les plus utilisées sont le dip-coating (ou trempage retrait) et le spin-coating (ou centrifugation).

C'est le spin-coating qui a été utilisé lors de ces travaux, et que nous décrivons plus en détails dans ce qui suit. Cette méthode peut être divisée en quatre étapes [15], dépôt, spin-up, spin-off et évaporation, comme illustré sur la figure II. 3.

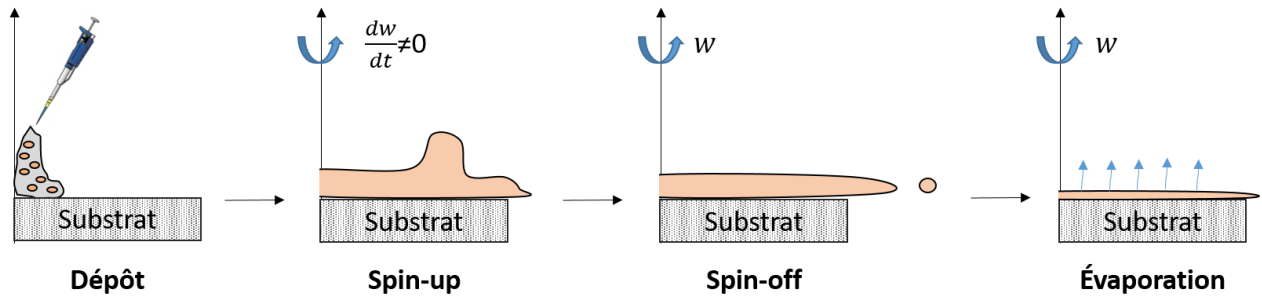


Figure II. 3 : Différentes étapes du procédé de spin-coating.

Tout d'abord, un excès de sol est déposé sur la surface d'un substrat immobile positionné sur un plateau qui est ensuite mis en rotation à faible vitesse angulaire afin d'étaler lentement le liquide. Dans l'étape d'accélération radiale suivante (spin-up), la force centrifuge générée par la rotation du substrat conduit le liquide à s'étaler radialement vers l'extérieur et à recouvrir la totalité du substrat. Dans la troisième étape (spin-off), le substrat tourne à vitesse constante et élevée pendant une durée bien déterminée. Cette étape permet au film liquide de s'homogénéiser en épaisseur et à l'excès de liquide d'être évacué du substrat par la force centrifuge sous la forme de gouttelettes. Dans la quatrième étape, l'évaporation du solvant active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes). Une fois que la totalité du solvant est évaporé, on obtient un film xérogel. L'épaisseur de la couche déposée dépend de plusieurs facteurs, ceux liés au spin-coater (e.g. accélération, vitesse ou temps de rotation) et ceux intrinsèques au sol (par exemple sa concentration en réactif, sa viscosité, la volatilité des solvants...).

1.4. Résine photosensible inorganique

La résine sol-gel photosensible tout inorganique utilisée dans ce travail repose sur un processus de décomposition chimique photo-induite (photolyse). Le principe de photolyse sélectif permet une structuration de surface en insolant la résine à travers un masque. Cette insolation sélective conduit à l'alternance de zones solubles ou insolubles dans un développeur approprié. Il s'agit donc d'une méthode simple conduisant directement à des motifs photogravés après insolation sélective et développement, contrairement à des méthodes de gravure traditionnelles multi-étapes et coûteuses. L'obtention d'une telle résine sol-gel nécessite de complexer le précurseur (ici le TIPT) avec un agent photosensible. Le BzAc est l'agent photosensible qui a été utilisé dans ce travail en nous basant sur des études menées antérieurement au LMGP [16]. Le complexe TiBzAc ainsi obtenu absorbe la lumière à des longueurs d'onde comprises entre 340 nm et 380 nm (rayonnement UV) [17]. Lorsque le film xérogel en décollant est soumis aux radiations UV, des transferts de charges conduisent à une décomposition photolytique partielle des molécules photosensibles en produisant des espèces insolubles dans les alcools (ici l'éthanol), par exemple des carboxylates ou des carbonates. Cela engendre un contraste de solubilité entre les zones insolées insolubles et les zones non insolées solubles. La résine photogravée est alors dite « négative » puisque, après développement, elle reproduit les motifs inverses du masque lithographique utilisé. D'autres matériaux ont également pu être structurés de la même façon en utilisant le BzAc, comme par exemple des résines sol-gel à base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [18] ou de ZrO_2 [19]. Dans notre cas, la résine TiBzAc à base de TiO_2 conduit à des films

xérogel présentant un indice de réfraction élevé et une excellente transparence dans le visible. Ces deux propriétés seront largement exploitées pour élaborer des guides d'onde canaux (dopés avec le fluorophore Rudpp) et des réseaux de diffraction (non dopés) car elles contribuent à une efficacité de guidage confiné et à une efficacité de diffraction accrues. Des films minces à base de TiO_2 présentant un indice de réfraction élevé peuvent être obtenus via des recuits post-insolation à haute température (300°C ou plus pour du TiO_2 minéralisé présentant un indice supérieur à 2) [20]. Dans cette thèse, une température maximale de 110°C sera utilisée afin de préserver l'intégrité et les propriétés de fluorescence du fluorophore organique. Dans ces conditions, les travaux antérieurs menés au LMGP ont montré qu'on obtient des films xérogel présentant un indice de l'ordre de 1,8-1,85 aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission du Rudpp [21].

2. Photolithographie

Des expérimentations antérieures, réalisées au LMGP, ont permis de mettre en place une technique de photogravure en une seule étape lithographique (insolation/développement), basée sur l'exploitation de la résine TiBzAc, permettant de former un motif donné tout en évitant les étapes multiples des procédures lithographiques traditionnelles [21]. La procédure de photogravure se déroule donc comme illustré dans la figure II. 4. Les films déposés par spin-coating subissent dans un premier temps un prétraitement thermique à une température bien définie permettant d'évaporer au mieux les solvants et d'obtenir un film xérogel (a), puis une insolation UV à travers un masque au chrome est réalisée (b). Ensuite, on effectue un post-traitement thermique permettant de renforcer le contraste de solubilité entre les zones insolées et non-insolées (c). Finalement, l'étape de développement dans l'éthanol permet de dissoudre les zones non-insolées avant un rinçage dans l'eau pour stopper le développement (d).

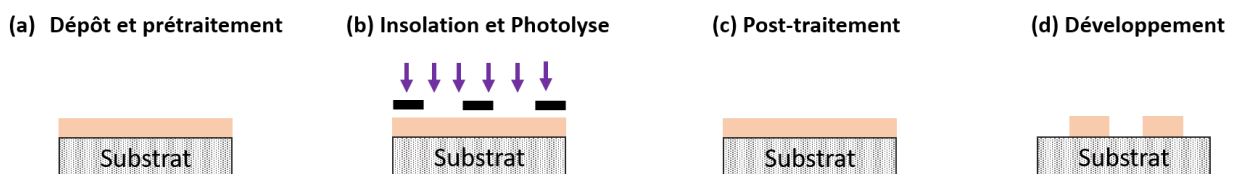


Figure II. 4 : Procédure de photolithographie d'un film xérogel photosensible à travers un masque au chrome.

Durant cette procédure, la gravure des guides et des réseaux se fait à l'aide d'un masqueur UV-KUB 2 de la société Kloé [22]. Il s'agit d'un équipement d'insolation par LED UV émettant à $365\text{ nm} \pm 5\text{ nm}$ et permettant un éclairage homogène sur des surfaces de $10 \times 10\text{ cm}^2$ avec une densité de puissance de 38 mW/cm^2 à la surface de la résine. Par ailleurs, sa chambre d'insolation fermée, compacte et sécurisée, n'oblige pas l'utilisateur à travailler en salle blanche. Cet appareil permet ainsi d'effectuer des insulations en mode sélectif (par masquage) ou en mode pleine plaque (sans masque). L'insolation sélective est effectuée en utilisant un masque présentant des bandes chromées, absorbant les UV, déposées sur un substrat en quartz transparent aux UV. La largeur et l'espacement de ces bandes varie selon les motifs que l'on souhaite obtenir. L'insolation peut être effectuée en mode soft contact (sans imposer de contact forcé entre le masque et la résine) ou hard contact (avec contact forcé). Le mode hard contact est utilisé dans ce travail.

3. Techniques de caractérisation opto-géométrique

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour évaluer les propriétés opto-géométriques des échantillons photogravés et pleine plaque obtenus.

3.1. Microscopie optique

La microscopie optique est un outil très bien adapté pour la caractérisation routinière de notre résine gravée car elle offre une facilité de mise en œuvre et une rapidité d'analyse optimale. En effet, le microscope Leica Microsystems utilisé (Figure II. 5) permet un grossissement 1000x qui rend possible l'observation de motifs gravés micrométriques. Grâce au logiciel LAS Core (Leica Application Suite) utilisé pour la capture d'image, il est ainsi possible de mesurer précisément la largeur et l'espacement des motifs.



Figure II. 5 : Microscope Leica Microsystems.

3.2. Microscopie à force atomique

Après la caractérisation routinière au microscope optique, la caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) réalisée sur les échantillons d'intérêt permet une bien meilleure connaissance en quantifiant l'épaisseur, la largeur et le profil des motifs photogravés. Il existe trois modes de fonctionnement par AFM : mode contact (des forces répulsives sont exercées sur la pointe afin d'appuyer sur la surface à analyser), mode résonant ou sans contact (oscillation du levier à une fréquence de vibration modifiée en fonction des interactions attractives ou répulsives « loin » de la surface à analyser), et mode tapping (le même principe que le mode résonant mais avec une amplitude de vibration plus élevée, ce qui permet à la pointe d'être plus proche de la surface).

Pour caractériser nos échantillons, nous utiliserons un AFM Bruker Dimension Icon en mode « tapping » dont le principe est schématisé dans la figure II. 6. Ce mode consiste à faire osciller à sa fréquence de vibration un support (« cantilever ») sur lequel une pointe de type scanasyst-air est positionnée. Lorsque la pointe se rapproche ou s'éloigne d'un relief, la fréquence d'oscillation du support va changer et l'appareil va alors faire monter ou descendre le support pour qu'il retrouve sa

fréquence de vibration. Un laser est dirigé vers le support et réfléchi vers un détecteur (photodiode à 4 quadrants) qui déterminera précisément les changements de position du support. Avant chaque analyse, il faut régler le laser pour que sa réflexion sur le cantilever arrive au centre de la photodiode. Ce microscope permet des résolutions verticales inférieures à l'angström et de quelques angströms horizontalement, ainsi que des dimensions de zones scannées pouvant aller jusqu'à 90 μm x 90 μm . Afin de pouvoir comparer la qualité des échantillons, toutes les analyses ont été réalisées avec une fréquence de vibration de 0,5Hz et une amplitude de 500mV.

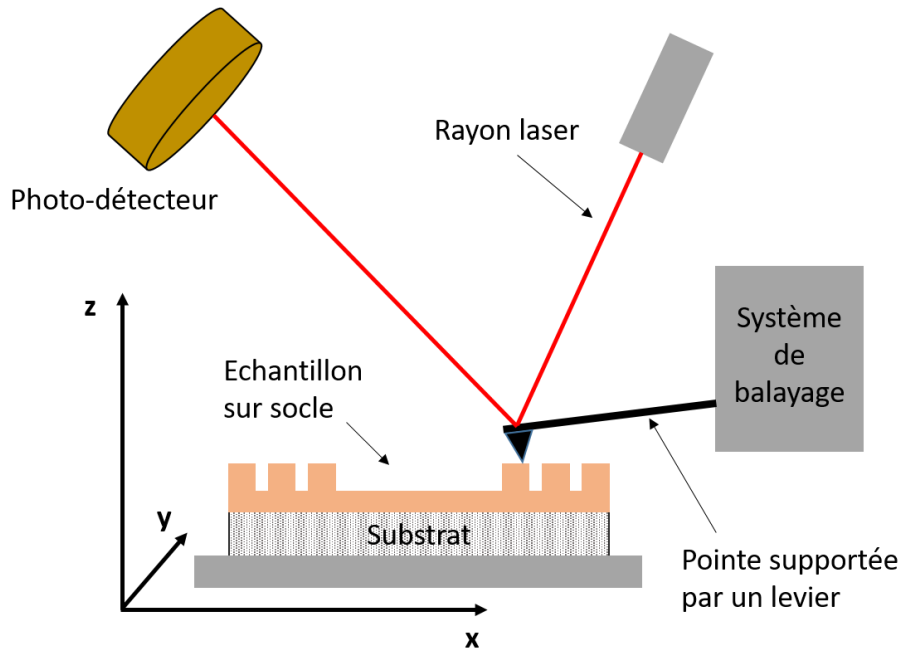


Figure II. 6 : Principe de fonctionnement d'un AFM en mode "tapping".

Une analyse peut se faire selon une seule ligne ou alors sur toute une zone 2D choisie pour effectuer une cartographie. Le support va alors faire parcourir la pointe sur la zone voulue en un nombre de lignes que l'on peut choisir. Sur chaque ligne étudiée, la pointe effectue un aller-retour pour limiter les erreurs dues à des « sauts » de la pointe après un relief. Pour limiter ces sauts, il suffit de diminuer la vitesse de déplacement du support et/ou d'augmenter la force exercée sur celui-ci.

3.3. Profilométrie optique

La profilométrie optique est la troisième technique de caractérisation opto-géométrique utilisée dans ce travail. Cette méthode de caractérisation permet d'évaluer la topographie d'un motif donné avec une précision de mesure supérieure, quelle que soit sa forme (plane, carré, sinusoïdale ...), sa texture ou sa taille.

Le profilomètre utilisé est un équipement Zygo Zegage Pro HR équipé de 4 objectifs (x2.5, x5, x20, x50) pour pouvoir couvrir différentes dimensions [23]. Son principe de mesure est basé sur la technique d'interférométrie à balayage de cohérence (Coherence Scanning Interferometry : CSI) qui permet de ne pas avoir de contact avec l'échantillon. Ces microscopes CSI offrent une haute résolution verticale de l'ordre de 0,15 nm permettant la détermination des épaisseurs des motifs. L'instrument

que nous présentons est un microscope interférentiel permettant l'acquisition d'images topographiques à haute cadence. La figure II. 7 illustre le principe de son fonctionnement. Cette technique non destructive, facile à mettre en œuvre et rapide consiste à diviser la lumière d'une source à l'aide d'un miroir séparateur, une partie du faisceau étant dirigée sur la surface de l'échantillon à caractériser et une autre sur un miroir de référence. Les réflexions de ces deux faisceaux se combinent au niveau d'un détecteur de caméra où elles interfèrent l'une avec l'autre. La différence de chemin optique entre ces deux faisceaux génère des interférences. Le réseau d'interférence représente la topographie de surface de l'échantillon à caractériser. Ensuite, la hauteur relative de chaque point de la surface peut être mesurée en déplaçant le miroir de référence perpendiculairement à l'échantillon pour finalement détecter l'intensité réfléchie au cours du décalage.

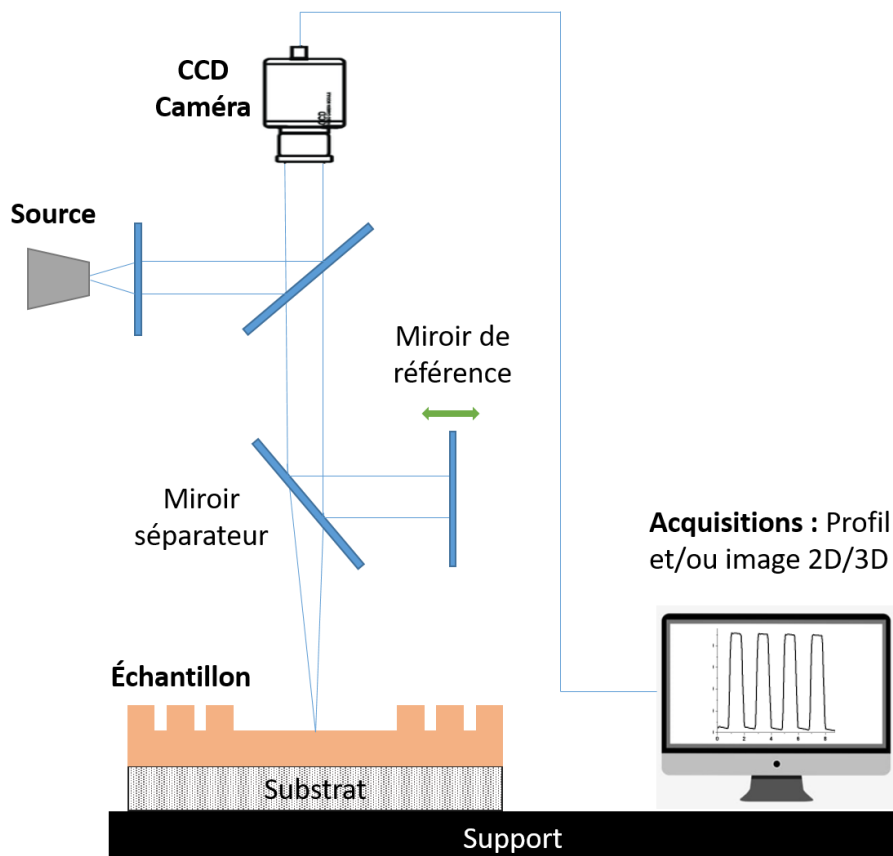


Figure II. 7 : Schéma de principe de la profilométrie optique en mode interférométrique.

3.4. Ellipsométrie spectroscopique

Si les trois méthodes précédentes donnent accès à des informations essentielles concernant la hauteur, la largeur et l'espacement des motifs gravés, elles ne fournissent pas de données sur une autre propriété importante, leur indice de réfraction. L'ellipsométrie spectroscopique a permis de pallier ce manque d'information. Il s'agit d'une technique optique d'analyse de surface basée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière lors de sa réflexion sur la surface d'un matériau. Ces mesures sont réalisées en fonction de la longueur d'onde et un logiciel permet

d'optimiser le fit entre les données expérimentales et un modèle théorique (ici modèle de Cauchy adapté à des couches transparentes) afin de remonter aux paramètres d'intérêt. Le logiciel utilisé ici (Auto SE HORIBA) est adapté aux mesures optiques sur des substrats de silicium. Les informations que l'on peut en extraire dépendent largement du type de matériel utilisé. Avec l'ellipsomètre mis à notre disposition, on peut en particulier déterminer l'indice de réfraction dans une large gamme de longueurs d'onde (300-700nm) sous un angle d'incidence de 70° ainsi que l'épaisseur de notre résine TiBzAc. Cette méthode peut difficilement être adaptée à des motifs photogravés de dimension micrométrique, mais elle nous a permis de déduire l'indice de réfraction de la résine pleine plaque (résine non photogravée déposée sur des substrats de silicium) et de comparer son épaisseur avec la hauteur des réseaux et guides canaux (gravés sur des substrats de verre).

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes attachés dans un premier temps à décrire les grands principes du procédé sol-gel et leur extrapolation à la résine photogravable exploitée dans cette thèse et qui constituera la plateforme d'un capteur chimique optique pour la détection d'oxygène dissous. Nous avons ainsi fait le choix d'utiliser une résine tout inorganique à base de TiO_2 qui est obtenue en complexant le précurseur sol-gel de titane (TIPT) avec l'agent photosensible BzAc. Une fois déposée en couche mince, cette résine TiBzAc présente tout d'abord une haute transparence optique et un indice de réfraction élevé, deux propriétés importantes pour son extrapolation à des guides d'onde canaux et des réseaux de diffraction. La photosensibilité du complexe TiBzAc permet également cette extrapolation selon une procédure de photogravure simple de la résine en couche mince : prétraitement, insolation sélective, post-traitement et développement. Nous terminons finalement ce chapitre en présentant l'équipement qui sera exploité pour graver des guides d'onde canaux et des réseaux de diffraction à l'aide de cette résine, ainsi que les méthodes qui seront utilisées pour leur caractérisation opto-géométrique. Ces études seront détaillées au chapitre III.

Bibliographie

- [1] A. Mujahid, P. A. Lieberzeit, et F. L. Dickert, « Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials », *Materials*, vol. 3, n° 4, p. 2196-2217, mars 2010, doi: 10.3390/ma3042196.
- [2] H. Dislich, « Sol-gel: Science, processes and products », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 80, n° 1-3, p. 115-121, mars 1986, doi: 10.1016/0022-3093(86)90384-4.
- [3] C.J. Brinker et G.W. Scherer, « Applications », in *Sol-gel Science : the Physics and Chemistry of Sol-gel processing*, San Diego: ACADEMIC PRESS, 1990, p. 839-880.
- [4] L. L. Hench et J. K. West, « The sol-gel process », *Chem. Rev.*, vol. 90, n° 1, p. 33-72, janv. 1990, doi: 10.1021/cr00099a003.
- [5] M. M. Collinson, « Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials », *trends in analytical chemistry*, vol. 21, n° 1, p. 9, 2002.
- [6] Paul O'Brien, John D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk, David Phillips, et Stanley Roberts, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, 1st Edition. London: CRC Press, 2017.
- [7] M. M. Collinson et A. R. Howells « Sol-gels intriguing chemistry coupled with the ease with which these materials can be made and processed, has attracted the interest of chemists, engineers, physicists, and materials scientists », *Analytical Chemistry*, p. 702A-709A, November 2000.
- [8] J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, et J. Y. Lallemand, « NMR study of the sol/gel polymerization », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 89, n° 3, p. 345-360, mars 1987, doi: 10.1016/S0022-3093(87)80277-6.
- [9] M. Burgos et M. Langlet, « The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study », *Thin Solid Films*, vol. 349, n° 1-2, p. 19-23, juill. 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00139-X.
- [10] V. Gâté *et al.*, « Dynamic Interferometry Lithography on a TiO₂ Photoresist Sol-Gel for Diffracting Deflector Module », *Journal of Nanomaterials*, vol. 2017, p. 1-11, 2017, doi: 10.1155/2017/8548041.
- [11] Y. Ding, C. Jin, et Z. Meng, « The effects and mechanism of chemical additives on the pyrolysis evolution and microstructure of sol-gel derived Ba_{1-y}Sr_xTiO₃ thin films », vol. 375, p. 196-199, oct. 2000.
- [12] P. Papet, N. Le Bars, J. F. Baumard, A. Lecomte, et A. Dager, « Transparent monolithic zirconia gels: effects of acetylacetone content on gelation », *J Mater Sci*, vol. 24, n° 11, p. 3850-3854, nov. 1989, doi: 10.1007/BF01168946.
- [13] A. Lgaustic, F. Babonneau, et J. Livage, « Structural Investigation of the Hydrolysis-Condensation Process of Titanium Alkoxides Ti(OR)₄(OR = OPri, OEt) Modified by Acetylacetone. 1. Study of the Alkoxide Modification », *Chemistry of Materials*, vol. 1, p. 8, 1989.
- [14] J. Livage, M. Henry, et C. Sanchez, « Sol-gel chemistry of transition metal oxides », *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 18, n° 4, p. 259-341, janv. 1988, doi: 10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- [15] C. JEFFREY BRINKER et GEORGE W. SCHERER, « Chapitre 13: Film formation », in *Sol-Gel science : the physics and chemistry of Sol-Gel Processing*, ACADEMIC PRESS.
- [16] S. Briche *et al.*, « New insights in photo-patterned sol-gel-derived TiO₂ films », *J Mater Sci*, vol. 46, n° 5, p. 1474-1486, mars 2011, doi: 10.1007/s10853-010-4949-7.
- [17] V. Gâté *et al.*, « Sub-micrometric patterns written using a DIL method coupled to a TiO₂ photoresist », *Optical Materials*, vol. 35, p. 1706-1713, juill. 2013.
- [18] G. Zhao et N. Tohge, « Preparation of photosensitive gel films and fine patterning of amorphous Al₂O₃-SiO₂ thin films », vol. 33, n° 1, p. 21-30, janv. 1998.
- [19] G. Della Giustina, D. Garoli, F. Romanato, et G. Brusatin, « Zirconia based functional sol-gel resist for UV and high resolution lithography », *Microelectronic Engineering*, vol. 110, p. 436-440, oct. 2013, doi: 10.1016/j.mee.2013.03.054.
- [20] M. Fallet, S. Permpoon, J. L. Deschanvres, et M. Langlet, « Influence of physico-structural properties on the photocatalytic activity of sol-gel derived TiO₂ thin films », *Journal of Materials Science volume*, vol. 41, p. 13, 2006.

- [21] M. Bonnel, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, et M. Langlet, « Micro-structuration of a sol-gel architecture for channel waveguide / diffraction grating coupling », *Optical Materials*, vol. 92, p. 36-45, juin 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.04.009.
- [22] « <https://www.kloe-france.com/en/photolithography-equipment/masking-system/masker-uv-kub-2> ».
- [23] « <https://qd-europe.com/fr/fr/produit/production-ready-3d-optical-profiler/> ».

Chapitre III : Protocole d'élaboration des réseaux et guides dans une résine TiBzAc

1. Protocole sol-gel.....	48
1.1. Synthèse d'une résine à base de TiO ₂	48
1.2. Procédure de dépôt et traitements.....	50
1.2.1. Etudes antérieures	50
1.2.2. Problématiques de développement des réseaux de diffraction	52
2. Adaptation du protocole de gravure des réseaux.....	55
2.1. Considérations générales	55
2.2. Optimisation des températures de traitement thermique	56
2.2.1. Etude de nouveaux post-traitements.....	56
2.2.2. Etude de nouveaux prétraitements	57
2.2.3. Conclusion	60
2.3. Influence de l'humidité sur le développement des réseaux de diffraction	62
2.4 Optimisation de la durée de rotation par spin-coating	65
3. Conclusion	67
Bibliographie.....	69

L'obtention d'architectures microstructurées répondant à nos objectifs applicatifs pour la réalisation d'un dispositif d'optique intégrée est un critère clé dans ce travail. L'architecture faisant l'objet de cette thèse tire tout particulièrement profit d'une résine sol-gel mise au point dans le cadre de l'activité CLeFS du LMGP. Comme expliqué dans le chapitre précédent, cette résine (dite résine TiBzAc) est basée sur la complexation d'un précurseur alkoxyde de titane (TIPT) avec un agent photosensible (Benzoylacetone, BzAc). Elle est photogravable sous UV (365 nm) en une seule étape lithographique (insolation sélective / développement). Les études réalisées précédemment au LMGP dans le cadre de la thèse de M. Bonnel ont abouti à de nombreux résultats probants tels que la mise au point d'un protocole expérimental conduisant à l'élaboration de premières architectures guide canal / réseau de diffraction sur des substrats de silicium [1] et de verre [2]. Rappelons qu'un critère important pour la réalisation du guidage de la lumière est que l'indice de réfraction de la couche guidante soit suffisamment supérieur à celui du substrat. Un substrat de verre, de faible indice de réfraction par rapport à la résine TiBzAc, se prête donc parfaitement à cet objectif sans nécessiter le dépôt préalable d'une « couche tampon » à faible indice visant à isoler optiquement la résine du substrat comme c'était le cas avec des substrats de silicium [1]. La suite de ce travail portera donc exclusivement sur l'étude d'architectures microstructurées sur verre. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter la formulation sol-gel de la résine TiBzAc puis les différentes étapes de dépôt, gravure et traitements utilisées lors des expérimentations antérieures. Les premiers essais mettaient en particulier en œuvre des pré- et post-traitements à 110°C de la résine TiBzAc déposée par spin-coating avec un temps de rotation de 30 s à 3000 rpm. Dans la suite du chapitre, nous montrerons comment un ajustement de ces paramètres a finalement permis de considérablement renforcer la robustesse du protocole expérimental.

1. Protocole sol-gel

1.1. Synthèse d'une résine à base de TiO₂

L'insolation sélective de la résine TiBzAc par illumination UV à travers un masque de photolithographie conduit à la création du motif photogravé souhaité en induisant un contraste de solubilité entre zones insolées ou non, ce qui permet au film xérogel d'être développé comme une résine négative. La lithographie de motifs de petite dimension est toutefois difficile à réaliser sur des films xérogels de titane [3]. Ceci provient de la réactivité sol-gel importante des alkoxydes de titane qui réduit les contrastes de solubilité. En effet, la forte électropositivité du titane en environnement alkoxy favorise les mécanismes d'attaque nucléophile régissant les réactions d'hydrolyse et condensation, ce qui rend les alkoxydes de titane extrêmement réactifs par voie sol-gel. La complexation du précurseur de titane avec le BzAc permet de limiter cette réactivité mais ne solutionne pas pour autant les problématiques d'obtention de motifs de petite dimension. Des conditions expérimentales ont donc été mises en place lors d'études antérieures menées au LMGP pour répondre à cette problématique. Ces études ont conduit à la formulation optimisée d'un « sol mixte » d'alkoxyde de titane par voie sol-gel basé sur le mélange de deux sol [4]. Le premier (Sol 1), également noté solution mère (MS) dans la suite, a été adapté d'un protocole également optimisé au LMGP dans les années antérieures et conduisant à des sols de TIPT très stables en bouteille mais

fortement réactifs une fois déposés sous la forme d'un film liquide lors de la transformation liquide-solide (sol-gel) [5]. Ainsi, même en l'absence de post-traitement thermique, le film gélifié déposé à partir d'une telle solution est difficile à dissoudre avec de l'éthanol. Le deuxième (Sol 2) présente quant à lui une très faible réactivité chimique due à la chélation du TIPT par le BzAc. En conséquence, il a été observé que les films dérivés de ce sol démouillent totalement le substrat lors de la transition liquide-solide en raison du développement insuffisant d'un réseau inorganique rigide capable de contrecarrer la tension superficielle qui se développe lors de cette transition.

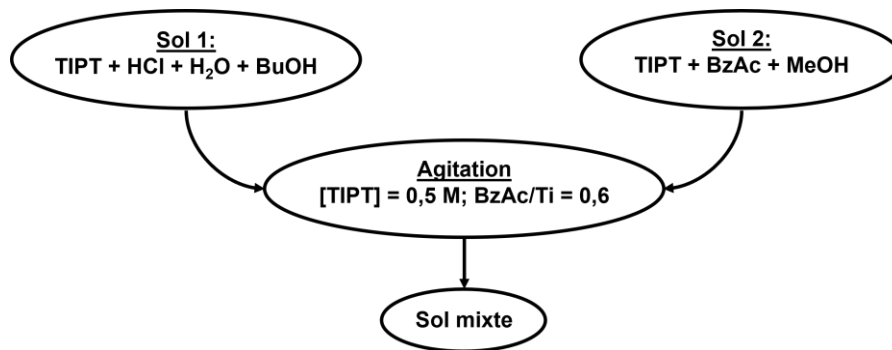


Figure III. 1 : Récapitulatif de la formulation des deux sols amenant au sol mixte TiBzAc.

Le protocole de préparation du sol mixte de TIPT est donc basé sur trois étapes schématisées dans la figure III. 1 :

- Elaboration du Sol 1 : elle se fait en mélangeant le TIPT avec de l'acide chlorhydrique (37%) et de l'eau dans du butanol (pH=1,27 ; ratio molaire H₂O/TIPT = 0,82 ; concentration en TIPT dans le butanol = 0,4M). Cette étape consiste à former des groupements hydroxy avec les atomes métalliques (Ti), lesquels vont ensuite réagir entre eux par polycondensation pour former un réseau oxyde inorganique Ti–O–Ti. Le sol obtenu est vieilli 48h à température ambiante, après quoi sa stabilité en bouteille permet de l'utiliser durant 6 semaines ou plus pour le dépôt de films xérogels de haute qualité optique sans aucun souci de reproductibilité.
- Elaboration du Sol 2 : ce sol est préparé en faisant réagir le TIPT avec le complexant BzAc dans le méthanol (composition molaire en TIPT/BzAc/MeOH de 1/0,9/20,3 et concentration en TIPT de 0,8M). Le BzAc est une β-dicétone présentant deux liaisons C=O et un cycle chélate (Figure III. 2). La réaction de complexation entre le BzAc et le TIPT met en jeu la substitution partielle des groupements alkoxy (propoxy) du TIPT par le ligand via les deux atomes d'oxygène (cétone et énolate). Cette substitution réduit donc la quantité de groupements alkoxy susceptibles de réagir par hydrolyse/condensation en conférant au sol résultant sa très faible réactivité, et elle conduit aussi au complexe photosensible TiBzAc qui sera à l'origine de notre résine sol-gel photogravable.

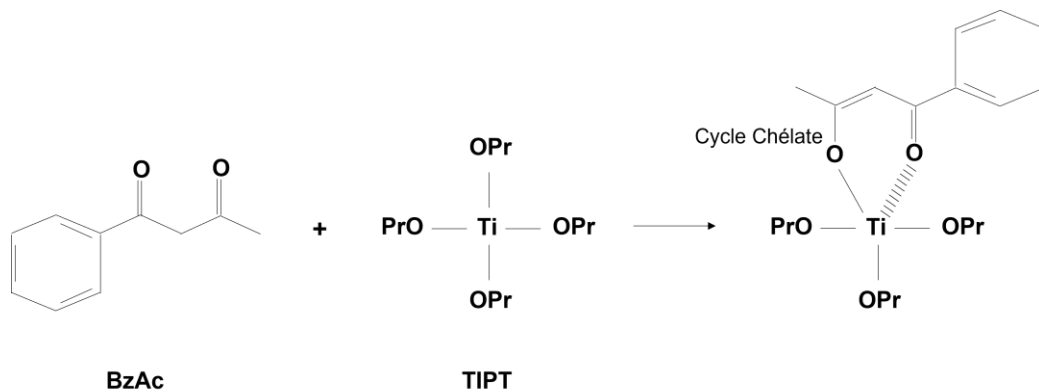


Figure III. 2 : Complexation du TIPT par le BzAc.

- Mélange des deux sols : ce mélange entre le Sol 1 très réactif et le Sol 2 peu réactif (concentration finale en TIPT de 0,5M et rapport molaire final BzAc/TIPT de 0,6) conduira à un film xérogel de bonne qualité optique (i.e. transparent et ne démoillant pas le substrat) mais dont la réactivité chimique modérée favorisera les contrastes de solubilité après insolation sélective, conduisant ainsi au développement dans l'éthanol de notre résine sol-gel photosensible TiBzAc.

Le dopage de la couche guidante a été réalisé à partir d'une solution stock du fluorophore Rudpp. La solution stock est préparée dans l'éthanol absolue à 2,5 mg/mL, soit [Rudpp]=12,5 mM. Cette solution est ensuite mélangée en volume variable dans un volume fixé de sol TiBzAc afin d'avoir une concentration en fluorophore dans la solution de 1mM.

1.2. Procédure de dépôt et traitements

1.2.1. Etudes antérieures

Protocole expérimental

La photogravure des résines à base de TiO₂ étudiées dans le cadre de la thèse de M. Bonnel découle du sol mixte TiBzAc selon le protocole schématisé dans la figure III. 3. Les couches minces avaient été déposées à température ambiante par spin-coating sur des substrats de silicium (100) et des substrats de verre. Comme mentionné précédemment, dans le travail décrit dans ce manuscrit nous avons opté pour des substrats de verre et, dans ce qui suit, nous ne résumerons donc que les résultats antérieurs obtenus sur ce type de substrat.

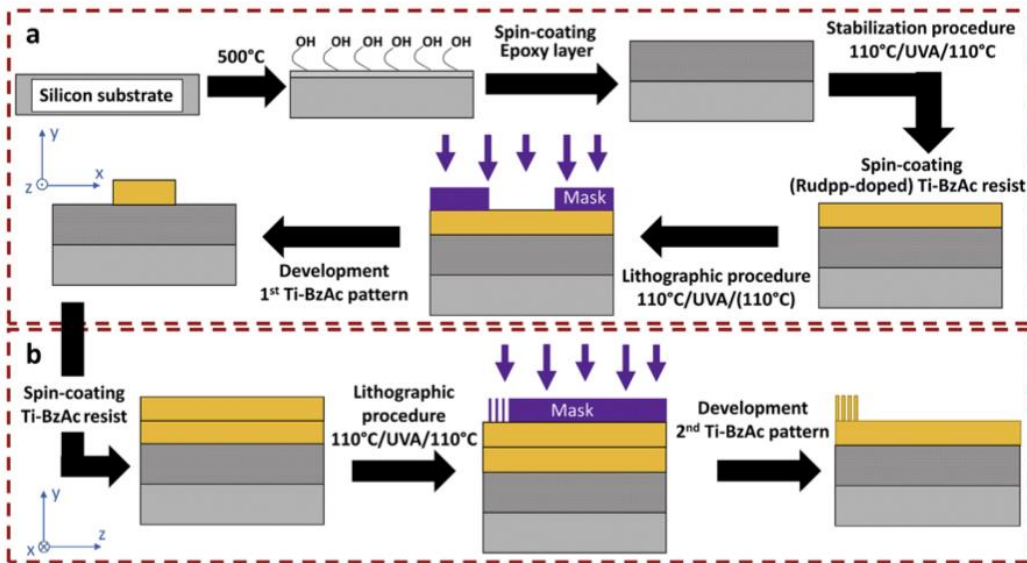


Figure III. 3 : Procédure lithographique en deux étapes dépôt/insolation d'un guide d'onde canal (a) suivie de celle d'un réseau de diffraction (b); dans (b) la vue a été tournée de 90° dans le plan horizontal [2].

Le sol TiBzAc (dopé avec le fluorophore) est déposé sur un substrat de verre préalablement nettoyé à l'éthanol afin de former une couche guidante. Ce film est stabilisé à l'aide des étapes suivantes : un prétraitement de 10 min à 110°C, puis 40 min d'exposition aux UVA à 365 nm à travers un masque au chrome, suivi d'une étape de post-traitement à 110°C pendant 8 min. Cette étape conduit à la formation des guides canaux à l'issue d'un premier développement dans l'éthanol. Après développement, rinçage à l'eau pendant une dizaine de seconde pour stopper le développement, puis séchage sous flux d'air, un nouveau post-traitement de 2 heures à 110°C est effectué. Dans un deuxième temps, la formation des réseaux est basée sur les mêmes étapes que précédemment. Un nouveau dépôt est effectué (cette fois-ci sans fluorophore). Les durées des pré- et post-traitements à 110°C sont ensuite respectivement de 10 et 8 min et la durée de l'étape d'insolation a été fixée à 10 min. Un deuxième développement dans l'éthanol, suivi d'un rinçage et d'un séchage, conduit finalement à la formation des réseaux sur les guides.

Les masques au chrome utilisés présentent plusieurs motifs linéaires conduisant à des guides canaux de largeur variable (10 à 500 μm) dans la première étape de dépôt/insolation, et des réseaux de diffraction avec une largeur / périodicité de 1 μm / 2 μm dans la deuxième étape. Dans les deux cas, les caractérisations par AFM montrent qu'une hauteur de motif gravé de 200-250 nm est obtenue, avec un profil trapézoïdal caractérisé par une pente de $\sim 45^\circ$ en bord de motif. La hauteur et la largeur des réseaux seront toutefois à pondérer selon les considérations détaillées au paragraphe 1.2.2.

Résultats expérimentaux

Ces travaux antérieurs ont mis en évidence le potentiel d'une résine photosensible à base de TiO_2 , transparente, à haut indice de réfraction, et qui peut être gravée en une seule étape photolithographique insolation/développement pour former un motif donné. Ils ont montré comment cette résine photosensible et le protocole décrit précédemment conduisent à une architecture microstructurée composée de réseaux de diffraction gravés sur des guides d'onde canaux et comment

un couplage lumineux peut être réalisé dans cette architecture. Les études menées au LMGP ont en particulier démontré la bonne concordance entre les résultats expérimentaux et la modélisation effectuée à l'IMEP-LAHC, montrant que les outils de modélisation utilisés décrivent de manière fiable l'architecture sol-gel et fournissent des données utiles pour guider les optimisations expérimentales, notamment le profil et la dimensionnalité des composants constituant l'architecture, ainsi que le positionnement angulaire de la fibre utilisée pour injecter la lumière excitatrice (460 nm) à travers le réseau de diffraction et la propager dans le guide canal. Des mesures d'intensité de fluorescence réalisées sur des couches pleine plaque (non gravées) ont également montré que la résine TiBzAc dopée avec le fluorophore Rudpp est compatible avec le principe de détection optique de l'oxygène via le phénomène d'extinction de fluorescence. Des mesures de fluorescence en mode guidé, effectuées sur un banc optique de l'IMEP-LAHC spécialement dédié à ce type de mesures, ont aussi été réalisées en présence de réseaux de diffraction gravés uniquement en entrée du guide. Elles ont démontré la possibilité d'injecter le signal d'excitation dans le cœur du guide canal via les réseaux, de propager ce signal ainsi que le signal d'émission (610 nm) dans le guide, et de détecter ce signal en sortie de guide par butt-coupling.

1.2.2. Problématiques de développement des réseaux de diffraction

Malgré tous ces résultats probants, il était encore utile d'étudier plusieurs voies d'optimisation pour renforcer le couplage et la propagation de la lumière dans le cœur du guide d'onde. Il était tout d'abord particulièrement nécessaire d'optimiser le protocole d'élaboration de l'architecture guide d'onde / réseau de diffraction afin d'en renforcer la robustesse. En effet, l'obtention d'architectures micro-structurées dans des couches minces sol-gel nécessite la réalisation d'étapes successives de dépôt, gravure et développement, et ce dernier constitue en particulier une étape critique et très dépendante des autres étapes du procédé lithographique (prétraitement, insolation et post-traitement). Le moindre changement de ces paramètres peut rendre le lavage inhomogène ou encore en rallonger ou en raccourcir aléatoirement la durée. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des réseaux de diffraction en raison de leurs dimensionnalités (largeur et périodicité) qui doivent être réduites (respectivement 1 μm et 2 μm dans ce travail) pour permettre des effets de diffraction les plus efficaces possibles. Étant donné cet aspect critique, l'étape de développement nécessite un contrôle visuel rigoureux par l'opérateur. Ainsi, on peut avoir à l'œil nu une estimation *in situ* de la qualité de la gravure, c'est-à-dire de la formation des réseaux gravés et de leur homogénéité, en observant l'apparition de couleurs irisées découlant de la diffraction lumineuse induite par les réseaux au cours de leur développement dans l'éthanol. Cette étape ne doit pas être trop rapide pour que l'expérimentateur ait le temps d'observer les changements de couleurs et puisse retirer l'échantillon du bécher puis le rincer et le sécher au bon moment.

Au cours de cette thèse, des premières études ont été réalisées avec le protocole mis au point lors de la thèse de M. Bonnel [1, 2] et nous nous sommes donc tout particulièrement focalisés sur l'obtention des réseaux de diffraction.

La figure III. 4 illustre le design du masque utilisé pour former des réseaux dans une zone rectangulaire de $5 \times 10 \text{ mm}^2$.

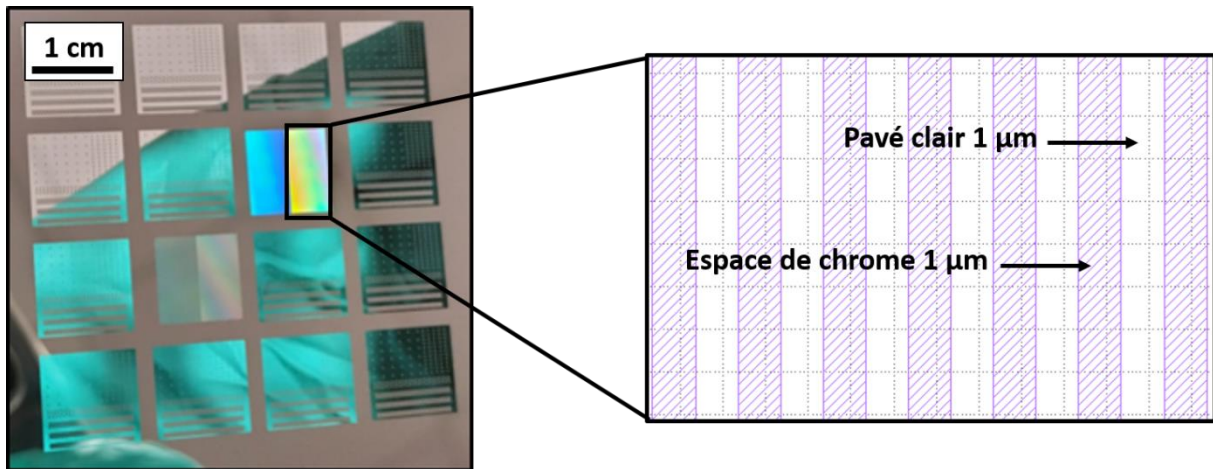


Figure III. 4 : Photographie du masque utilisé pour graver les réseaux dans une zone rectangulaire de $5 \times 10 \text{ mm}^2$ (encadrée en noire) et schéma illustrant les réseaux chromés présents dans cette zone et leur largeur/périodicité.

Les réseaux présents dans ce rectangle ont une largeur de chrome de $1 \mu\text{m}$ et une périodicité de $2 \mu\text{m}$. Dans un cas idéal, notre résine négative doit donc produire des réseaux présentant une largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$. Au cours de ces tests, nous avons parfois obtenus des réseaux conformes respectant les motifs du masque après un développement très rapide dans l'éthanol d'une dizaine de secondes. L'obtention d'un réseau de bonne qualité se traduit sur tout le rectangle par des effets de diffraction uniformes qui peuvent être visualisés à l'œil en incidence normale (Figure III. 5a). Mais la durée de développement des réseaux est très courte et très variable d'un échantillon à un autre, ce qui nuit à la reproductibilité des résultats. Par ailleurs, cette bonne qualité de gravure est extrêmement aléatoire et on aboutit très souvent à un développement inhomogène du rectangle de diffraction comme illustré sur la figure III. 5b. Les échantillons inhomogènes présentent alors généralement un gradient de lavage du haut vers le bas (vs la façon dont l'échantillon est plongé verticalement dans le bain de développement) et de la droite vers la gauche, comme l'indiquent les flèches dans la figure III. 5b. A ce stade, on confirme donc que l'étape de développement joue un rôle extrêmement critique dans la gravure reproductible de réseaux de bonne qualité.

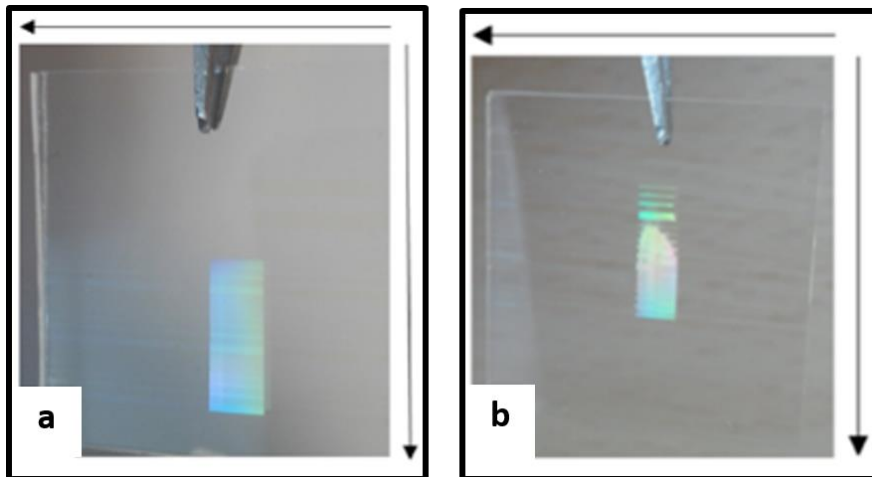


Figure III. 5 : Photographie de la résine TiBzAc photogravée prise de manière à voir les effets de diffraction en lumière blanche en inclinant les échantillons : (a) développement homogène et (b) développement inhomogène.

Ces observations sont complétées par les images optiques et l'analyse AFM de la figure III. 6 pour l'échantillon inhomogène illustré dans la figure III. 5b. On peut constater que la hauteur des motifs photogravés (réseaux de diffraction) au milieu et en bas de la zone rectangulaire sont respectivement d'environ 120 nm et 160 nm et leur largeur à mi-hauteur est de 0,6 μm . Dans la zone haute, les motifs présentent une hauteur de seulement 70 nm et une largeur de 0,5 μm . Ces résultats illustrent ainsi le gradient de développement vertical mentionné précédemment. Par ailleurs, ces motifs présentent globalement un profil caractéristique d'un « sur-lavage » au cours du développement puisqu'ils sont caractérisés par une largeur à mi-hauteur de $\sim 0,6 \mu\text{m}$, bien inférieure à la largeur attendue de 1 μm , et une hauteur très inférieure à la hauteur de 200-250 nm obtenue dans le cas des rares zones conformes.

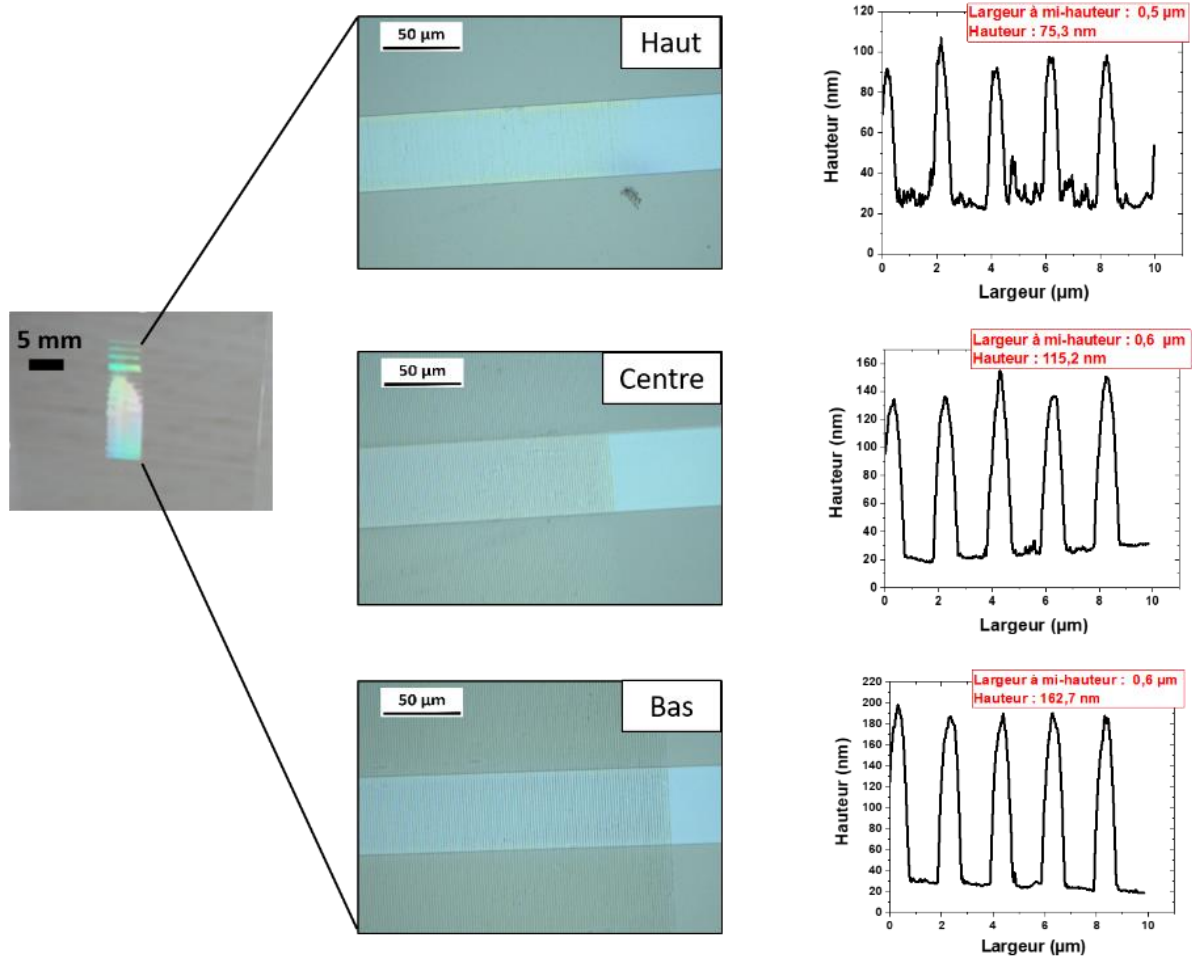


Figure III. 6 : Photographie, images de microscopie optique et profils AFM des réseaux gravés sur un guide canal dans le cas d'un gradient de développement du haut vers le bas.

Aux problématiques de reproductibilité et d'uniformité des réseaux photogravés il s'en est également ajouté une autre concernant leur stabilité chimique. Rappelons que, dans ce travail, l'objectif visé est d'utiliser notre architecture guidante comme détecteur d'oxygène dissous en milieu aqueux. Il est donc important de l'intégrer dans un système microfluidique permettant de faire circuler un fluide directement mis en contact avec la partie sensible du capteur. Après avoir intégré cette architecture dans une cellule pour effectuer des mesures de luminescence, nous avons toutefois observé une délamination de la couche quand l'échantillon était retiré de la cellule puis séché. Ceci illustre donc un manque de stabilité chimique de nos réseaux.

2. Adaptation du protocole de gravure des réseaux

2.1. Considérations générales

Le premier objectif de cette thèse a donc été de solutionner les problématiques énoncées dans ce qui précède. Pour cela, nous nous sommes focalisés sur des réseaux gravés à la surface de guides

canaux présentant une largeur de 50 μm et gravés sur des substrats de verre de 2,5 x 2,5 cm^2 . Par ailleurs, pour simplifier le protocole, les guides ne seront pas dopés avec le fluorophore Rudpp puisque les études antérieures avaient montré que ce dopage n'influence pas les conditions de photogravure. Les premières études menées au cours de cette thèse ont porté sur une réduction de la température de pré- et post-traitement. L'idée de réduire cette température vient de l'hypothèse d'une croute de surface qui se formerait à une température trop élevée de 110°C lors de ces traitements, selon des mécanismes bien connus en sol-gel. En effet, des pré- et post-traitement à 110°C permettent de compléter les réactions sol-gel d'hydrolyse et condensation et également de favoriser la densification de la résine sol-gel, ce qui doit renforcer la stabilité chimique de cette résine après insolation et doit favoriser un meilleur contraste de solubilité entre les zones insolées sous masque. Mais, si ces phénomènes procèdent trop rapidement à une température excessive, ils sont susceptibles de conduire à la formation d'une croute « solide » de surface (xérogel) en raison d'une évaporation trop rapide du solvant à la surface des échantillons, comme illustré dans la figure III. 7. Cette croute empêche l'évaporation des solvants présents dans les couches profondes de la résine qui ne peuvent donc pas se stabiliser chimiquement et se densifier. Cette hypothèse peut expliquer le développement critique de la résine. La croute de surface va temporairement retarder le développement, après quoi, une fois cette croute diluée par l'éthanol, les couches profondes seront instantanément lavées. Une plus faible température de pré- et post-traitement offrirait la possibilité d'uniformiser chimiquement la résine dans l'épaisseur grâce à une transformation sol-gel plus lente.

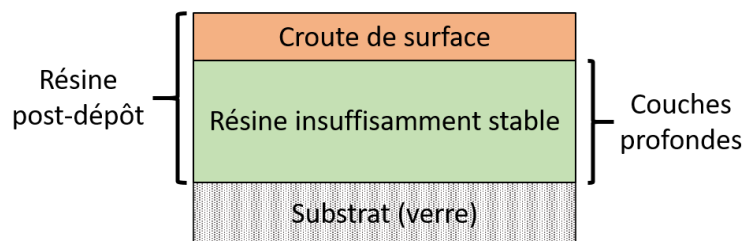


Figure III. 7 : Schéma explicatif de l'hypothèse d'une croute de surface.

Dans ce qui suit, nous allons donc présenter les résultats obtenus au cours de cette thèse en réduisant la température des pré- et post-traitements lors de l'étape de formation des réseaux. D'autres optimisations complémentaires seront également abordées. L'objectif de ce travail était ainsi de définir des pistes d'optimisation des conditions expérimentales et d'aboutir à un protocole plus robuste nous permettant de reproduire la gravure des réseaux de faible dimensionnalité de manière homogène, ceci afin d'extrapoler ensuite ces nouvelles entrées à des études de luminescence en mode guidé.

2.2. Optimisation des températures de traitement thermique

2.2.1. Etude de nouveaux post-traitements

Les premières études ont porté sur une réduction de la température de post-traitement. Comme indiqué précédemment, une plus faible température de post-traitement offrirait la possibilité

d'uniformiser chimiquement la résine dans l'épaisseur grâce à une transformation sol-gel plus lente. Nous avons étudié trois températures différentes. En premier lieu, nous avons élaboré plusieurs échantillons avec une température de 30°C. Dans ces conditions, il était impossible de bien contrôler le développement de la résine dans le bain d'éthanol. Après quelques secondes, on aboutissait aléatoirement à un comportement « tout ou rien », i.e. l'absence de structuration par photogravure ou alors le lavage total des motifs insolés. Ces résultats laissent penser que la résine était insuffisamment stabilisée lors du post-traitement. Nous avons alors augmenté la température à 40°C pendant 1 heure ou 4 heures pour les échantillons suivants. Pour un post-traitement de 1 heure à 40°C, le développement restait toujours très court avant l'observation visuelle d'effets de diffraction. Pour un post-traitement de 4 heures à 40°C, nous avons obtenu des durées de développement plus longues, qui auraient permis un meilleur contrôle expérimental, mais nous ne pouvons pas valider ce protocole car il consomme beaucoup trop de temps. Ceci nous a conduit à augmenter encore une fois la température de post-traitement à 50°C, et de nombreux essais ont été réalisés à cette température. Dans ces conditions, nous avons constaté une augmentation de la durée de développement (une vingtaine de secondes ou plus) avec un post-traitement de 1 heure à 50°C mais cette durée de développement reste très variable d'un essai à un autre, nécessitant toujours un contrôle visuel critique, et la gravure des réseaux apparaît toujours hétérogène sur l'ensemble du rectangle de 5 x 10 mm² avec l'impossibilité de définir une tendance claire.

2.2.2. Etude de nouveaux prétraitements

L'étude précédente portant sur le post-traitement a montré que celui-ci est essentiel pour consolider la résine insolée avant développement et nous avons finalement adopté un post-traitement de 1 heure à 50°C. Mais ces conditions ne conduisant toujours pas à la définition d'un protocole expérimental robuste, nous avons dans la suite étudié un prétraitement à 50°C (vs les 110°C des études antérieures) et une étude systématique a été menée pour analyser l'influence de sa durée. En effet, une température plus faible demande logiquement un prétraitement plus long pour obtenir les mêmes caractéristiques de développement qu'un prétraitement à température élevée.

La figure III. 8 illustre l'évolution de la durée de développement en fonction du temps de prétraitement. On note tout d'abord une durée de développement qui augmente continuellement avec la durée de prétraitement (points rouges). Par rapport aux essais antérieurs, le développement est très progressif et beaucoup mieux contrôlé, même pour des durées de lavage courtes, ce qui confirme l'uniformisation de la résine dans son épaisseur et conduit à une bonne corrélation entre la durée de prétraitement et la durée de développement. Ce constat démontre la robustesse de ces nouveaux résultats et donc la possibilité d'augmenter la durée du développement et d'améliorer son contrôle visuel grâce à un prétraitement prolongé. Mais cette amélioration passe de nouveau par un protocole consommateur de temps, ce qui nous a amenés à envisager un double prétraitement.

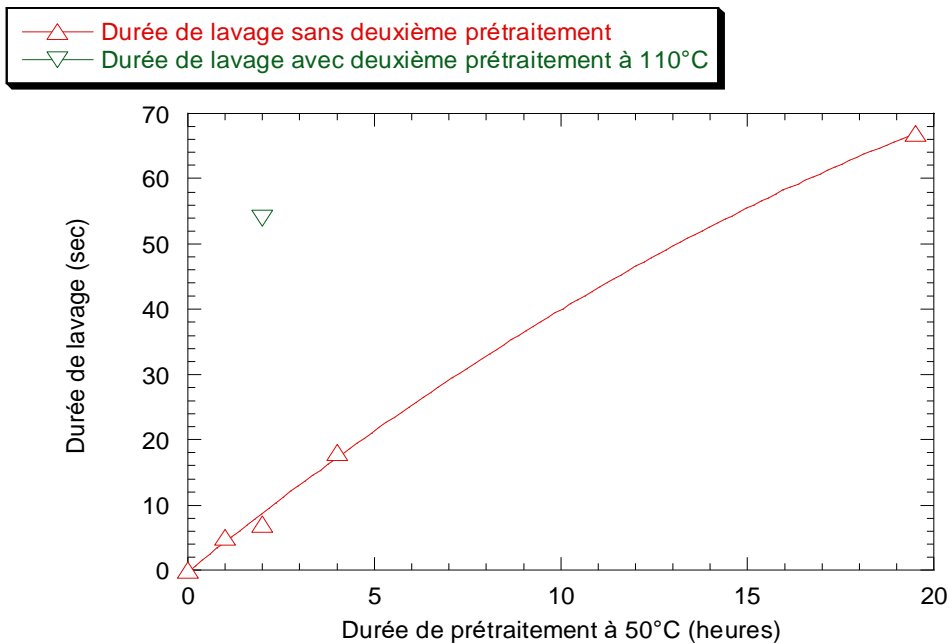


Figure III. 8 : Évolution de la durée de développement pour la résine TiBzAc prétraitée à 50°C pendant différents temps.

Pour ce nouveau protocole, nous avons testé un prétraitement à 50°C pendant 1 heure et 2 heures suivi du prétraitement habituel à 110°C pendant 10 min. Pour un premier prétraitement de 1 heure à 50°C, on observe de nouveau un développement critique. Il semble que ces conditions soient insuffisantes pour consolider chimiquement la résine et il se forme probablement de nouveau une croûte de surface après le deuxième prétraitement à 110°C. A l'inverse, un premier prétraitement de 2 heures à 50°C, suivi d'un deuxième pendant 10 minutes à 110°C, aboutit de nouveau à un développement contrôlé et sa durée a nettement augmenté (point vert sur la figure 8) par rapport à ce même prétraitement seul (~1min vs ~10sec). Le prétraitement à 50°C pendant 2 heures est donc suffisamment long pour consolider chimiquement la résine et éviter une croûte de surface après le deuxième prétraitement à 110°C, et ce dernier permet à son tour de renforcer cette consolidation avant insolation et de favoriser un développement plus long.

Une quantification par AFM de la hauteur des réseaux permet de confirmer la robustesse de ces nouveaux résultats, comme illustré sur la figure III. 9. Tout d'abord, cette figure montre de nouveau une bonne corrélation entre la hauteur des réseaux et la durée de prétraitement à 50°C.

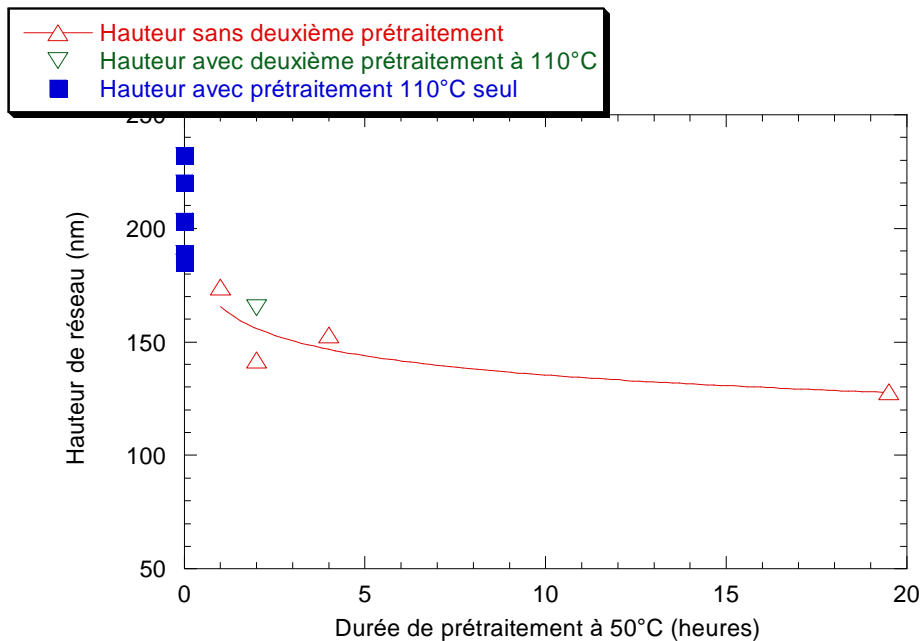


Figure III. 9 : Évolution de la hauteur de réseau en fonction de la durée de prétraitement à 50°C.

Les points rouges sur la figure III. 9 indiquent une faible décroissance de la hauteur lorsque la durée de prétraitement à 50°C augmente, ce qui peut éventuellement traduire une légère densification de la résine favorisant une durée de développement plus longue. Par ailleurs, à durée de prétraitement à 50°C égale (2 heures), on ne note pas d'influence significative du deuxième prétraitement à 110°C (point vert), ce qui suggère que ce deuxième prétraitement n'influence pas le degré de densification de la résine mais favorise une consolidation chimique (complétion des réactions sol-gel) permettant une durée de développement accrue. Par contre, pour des raisons incompréhensibles à ce stade, la hauteur des réseaux est globalement plus faible que lors des études antérieures menées dans le cadre de la thèse de M. Bonnel dans le cas des rares développements conformes obtenus avec un prétraitement unique à 110°C (points bleus). Notons toutefois que ces points bleus n'illustrent qu'une sélection réduite des tests antérieurs, étant donné la non-reproductibilité de ces tests, alors que l'intégralité des nouveaux tests donne des résultats cohérents entre eux.

Nous avons effectué des mesures par ellipsométrie spectroscopique de l'épaisseur et de l'indice de réfraction (à 633 nm) sur des résines pleines plaques (non photogravées). L'indice de réfraction est théoriquement sensible à la porosité de la couche et peut donc apporter des informations sur son degré de densification. En effet, plus la couche est dense, plus l'indice sera élevé. De plus, à toute autre condition égale, plus la couche est dense plus son épaisseur est faible. Dans les conditions d'insolation et de post-traitement à 50°C adoptées dans les derniers tests, nous n'avons pas noté de différence significative sur l'épaisseur (~250 nm) et l'indice de réfraction (~1,75) de la résine lorsque celle-ci est prétraitée uniquement à 50°C (1 heure) ou uniquement à 110°C (10 min). La réduction de la hauteur des réseaux après un prétraitement à 50°C ne s'explique donc pas par un phénomène de densification. Ce constat suggère que les échantillons prétraités à 50°C ont probablement systématiquement été en partie sur-lavés, mais la hauteur des réseaux demeure contrôlée et reproductible. Dans ces conditions, les effets bénéfiques du prétraitement à 50°C sur le

développement ne découlent pas de phénomènes de densification mais proviennent plus probablement d'une consolidation chimique uniforme de la résine (une étude par spectrométrie FTIR aurait permis de confirmer cette hypothèse mais elle n'a pu être effectuée par manque de temps).

2.2.3. Conclusion

En conclusion de ces études, nous pouvons dire qu'elles ont permis de renforcer considérablement la robustesse du protocole grâce à un pré- et un post-traitement optimisés. Dans ces nouvelles conditions, le contrôle visuel de l'opérateur durant le développement est toujours important mais, avec ces conditions optimisées, il est beaucoup moins critique qu'auparavant et il permet d'obtenir une hauteur de réseau bien maîtrisée. Ce nouveau protocole doit permettre d'obtenir une hauteur de réseaux de l'ordre de 140-160 nm, conformément à la figure III. 9. La figure III. 10 représente l'analyse structurale de la résine TiBzAc gravée. Tout d'abord, la microscopie optique montre une structuration homogène des réseaux gravés, qui se traduit par des phénomènes de diffraction uniformes sur l'ensemble du rectangle de 5 x 10 mm², et l'analyse AFM des réseaux permet de mesurer une largeur à mi-hauteur des motifs d'environ 1 µm conformément à celle attendue au vu des motifs du masque. Cette analyse confirme également un profil trapézoïdal des réseaux conformes, avec une pente en bord de réseau de 45°, alors que dans les conditions antérieures (pré- et post-traitement à 110°C) le sommet des réseaux était généralement très affiné dans le cas de réseaux non conformes, conduisant plutôt à un profil sinusoïdal ou triangulaire (figure III. 6).

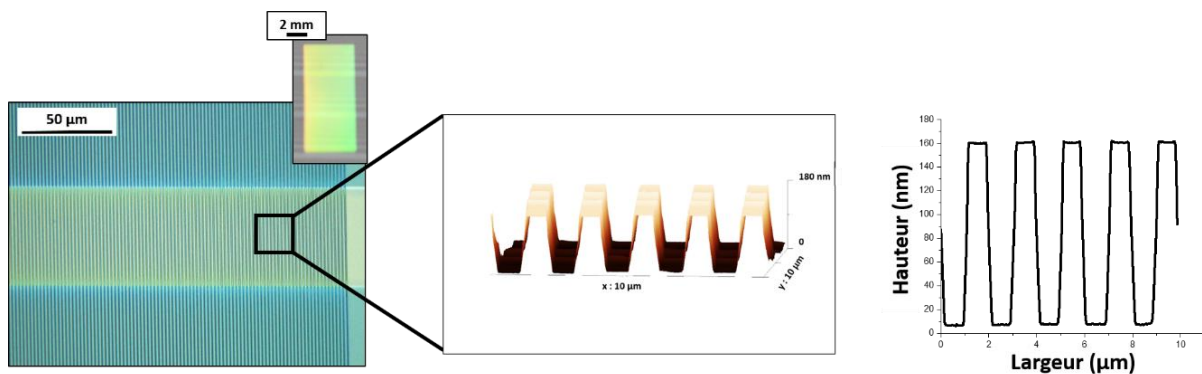


Figure III. 10 : Analyse structurale d'une résine TiBzAc photogravée sur un substrat de verre en utilisant le nouveau protocole.

Le protocole qui sera dorénavant adopté dans ce travail est ainsi le suivant. Les couches minces ont été déposées à température ambiante par spin-coating sur des substrats de verre de 2,5 x 2,5 cm² nettoyés avec de l'éthanol absolu. L'architecture guide canal / réseaux de diffraction est ensuite élaborée en utilisant la résine TiBzAc selon les étapes suivantes telles que résumées dans la figure III. 11.

- Guide canal : prétraitement de 10 min à 110°C, puis 40 min d'exposition aux UVA à 365 nm à travers un masque au chrome suivis d'une étape de post-traitement à 110°C pendant 8 min. Cette étape conduit à la formation des guides canaux à l'issue d'un premier développement dans l'éthanol. Après développement, un nouveau post-traitement de 2 heures à 110°C est effectué.

Dans une configuration de détection d'OD, le guide canal doit être dopé avec le fluorophore Rudpp. Dans ce cas, le dopage a été réalisé à partir d'une solution stock de fluorophore dans l'éthanol absolu à 2,5 mg/mL, soit $[Rudpp]=12,5$ mM. Cette solution est ensuite mélangée dans un volume fixé de sol TiBzAc afin d'aboutir à une concentration en fluorophore dans la solution de 1 mM (concentration optimisée dans le cadre de la thèse de M. Bonnel).

- Réseau de diffraction : leur formation est basée sur les mêmes étapes que précédemment mais en modifiant les températures de pré- et post-traitement. Un nouveau dépôt est effectué (cette fois-ci sans fluorophore). On commence par un premier prétraitement à 50°C (2 heures) suivi d'un deuxième prétraitement à 110°C (10min), puis une insolation sous masque est effectuée (10min), suivie par un post-traitement à 50°C (1 heure). Un deuxième développement dans l'éthanol conduit finalement à la formation des réseaux sur les guides. Cette étape se termine de nouveau par un traitement de 2 heures à 110°C visant à consolider chimiquement les réseaux.

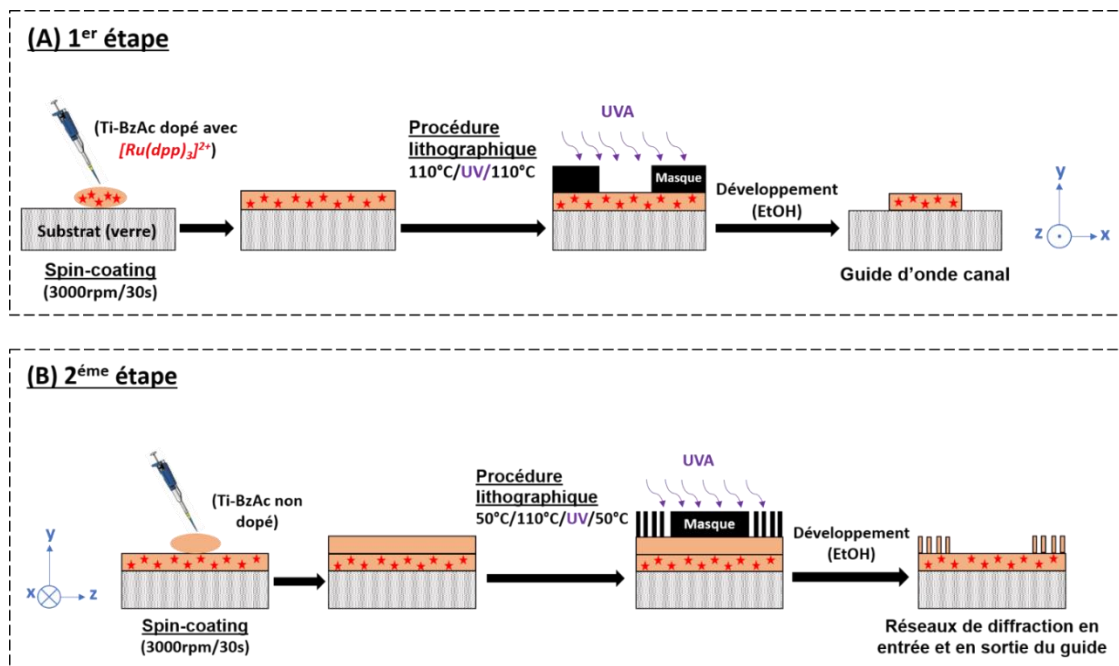


Figure III. 11 : Nouvelle procédure lithographique en deux étapes dépôt/insolation d'un guide d'onde canal (a) suivie de celle d'un réseau (b); dans (b) la vue a été tournée de 90° dans le plan horizontal.

Avec ce nouveau protocole, il est possible de contrôler beaucoup plus facilement le développement en augmentant sa durée. Le contrôle visuel de l'opérateur devient ainsi beaucoup moins critique qu'auparavant et il permet d'obtenir des réseaux développés uniformément sur toute la zone insolée sans aboutir à un gradient de développement. Ces constats confirment que les nouvelles conditions expérimentales ont abouti à une stabilisation chimique optimisée de la résine TiBzAc dans son épaisseur. Cette stabilisation s'est ainsi également traduite par une élimination des problèmes de délamination évoqués précédemment. Selon ces conditions optimisées, nous pouvons donc valider la robustesse du nouveau protocole.

2.3. Influence de l'humidité sur le développement des réseaux de diffraction

Le protocole d'obtention des réseaux passe par différentes étapes mettant en œuvre des paramètres bien contrôlés (température des traitements thermiques, durée et puissance d'exposition UV...). Toutefois, deux paramètres extérieurs peuvent également conditionner ce protocole et influencer la durée de développement et l'apparition de différents régimes.

Premièrement, une augmentation de la température dans la salle d'expérimentation va activer thermiquement les transformations s'opérant lors des étapes à température ambiante (transformation sol-gel, réactions photolytiques sous UV) et produire une résine chimiquement plus stable et plus longue à développer. Ici, à de rares exceptions près, la température en salle d'expérimentation a été maintenue constante ($\sim 19^{\circ}\text{C}$) grâce à une thermalisation efficace. Deuxièmement, une augmentation de l'hygrométrie en salle d'expérimentation peut avoir les mêmes effets lors des étapes à température ambiante, voire pendant les prétraitements et post-traitements thermiques, en activant chimiquement (réaction d'hydrolyse) les transformations. Ici, les expérimentations ont été réalisées tout au long de l'année avec des variations d'hygrométrie importantes imposées par les conditions climatiques (climat hivernal ou estival Grenoblois) que la climatisation de la salle ne permettait pas de maîtriser totalement. Au cours des expérimentations, il est apparu que ce paramètre influençait fortement la durée de développement des réseaux et l'apparition de trois régimes.

- Régime pour lequel les réseaux ont une hauteur conforme à la valeur attendue (cette définition sera affinée par la suite).
- Régime de « sur-lavage » pour lequel le développement conduit à des réseaux dont la hauteur et la largeur sont inférieures à celles obtenues dans le régime conforme.
- Régime de « sous-lavage » pour lequel le développement ne débouche pas sur le substrat et conduit à des réseaux dont la hauteur (la largeur) est inférieure (supérieure) à celle obtenue dans le régime conforme.

Les résultats sont résumés dans la figure III. 12 qui représente la durée de développement (dont on rappelle qu'elle demeure fortement conditionnée par un contrôle visuel de la part de l'expérimentateur) en fonction de l'humidité relative (RH) en salle d'expérimentation, ceci sur la base de mesures par AFM. Ces mesures ont tout d'abord confirmé que, pour des raisons incomprises, les hauteurs des réseaux conformes obtenus avec notre nouveau protocole sont d'environ 25% inférieures à celles des (rares) réseaux conformes obtenus avec l'ancien protocole (non illustré ici).

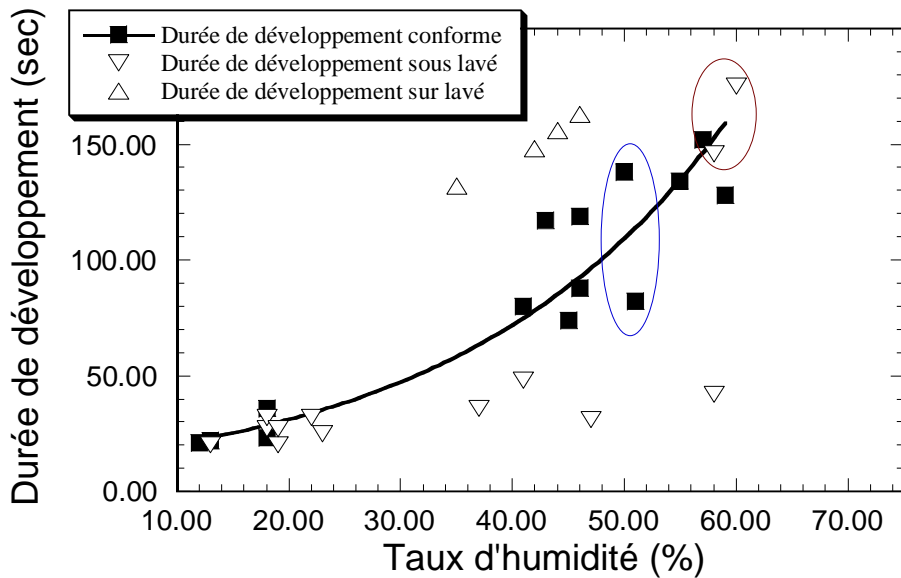


Figure III. 12 : Evolution de la durée de développement en fonction du taux d'humidité ambiante.

La figure III. 12 illustre par ailleurs deux régions pour lesquelles des réseaux conformes ont été obtenus avec notre nouveau protocole.

RH < 20%

En raison de la faible hygrométrie, ces réseaux ont été obtenus après un développement très court (10 à 20 secondes). Ils présentent une hauteur d'environ 160 nm. La figure III. 12 montre aussi que leur obtention est assez aléatoire et que le passage d'un régime conforme à un régime de sous-lavage est extrêmement critique. Toutefois, ces expérimentations ont été réalisées à une époque où le contrôle visuel du développement n'était pas encore totalement maîtrisé et il sera utile de reprendre ultérieurement les expérimentations dans des conditions de faible hygrométrie (cf ce qui suit).

45% < RH < 60%

La forte augmentation d'hygrométrie conduit logiquement à des durées de développement beaucoup plus longues (une à plusieurs minutes) et on observe une bonne corrélation entre taux d'humidité accru et développement prolongé. Dans cette région, l'obtention de réseaux conformes est beaucoup mieux contrôlée et plus systématique, bien que leur hauteur soit légèrement inférieure à celle des réseaux conformes obtenus avec une faible hygrométrie. L'obtention plus systématique de ces réseaux dans la région à forte hygrométrie nous a ainsi permis de mener une étude statistique et quelques analyses. Pour chaque échantillon élaboré, trois mesures AFM ont été réalisées sur une distance d'environ 1 cm. Pour tous les échantillons conformes, on mesure une hauteur de réseau comprise dans un intervalle de +/- 5%, hormis pour deux échantillons pour lesquels la hauteur est un peu plus dispersée (+/- 8-10%). En considérant la moyenne des trois mesures sur chaque échantillon, la reproductibilité entre échantillons se traduit par une hauteur de réseau de 148 nm +/- 5% (vs ~160 nm en conditions de faible hygrométrie). Ces données illustrent donc une bonne uniformité et reproductibilité des réseaux. Par contre, la figure III. 12 montre que les réseaux conformes sont

obtenus dans des conditions de développement assez variables, ce qui renforce toujours plus la nécessité d'un contrôle visuel minutieux et introduit les analyses suivantes.

Les essais ont été réalisés avec deux sols mixtes TiBzAc de vieillissement variable allant jusqu'à 4 semaines et préparés à partir d'une MS fraîche ou âgée de 5 semaines. Aucune différence de comportement n'a été observée en fonction du vieillissement de la MS, ce qui illustre tout d'abord la stabilité chimique de cette solution en bouteille. Par contre, à humidité relative constante, on observe une nette influence du vieillissement de la solution TiBzAc. Par exemple pour $RH \sim 50\%$, la durée de développement est environ 1 minute plus longue lorsque la résine est issue d'une solution âgée d'environ 4 semaines comparée à une résine issue d'une solution fraîche (points encadrés en bleu sur la figure III. 12). Ceci montre que la réactivité de la solution TiBzAc augmente au cours du temps, i.e. les réactions sol-gel continuent de procéder en bouteille, ce qui conduit à une résine chimiquement plus stable et donc plus longue à développer. Ponctuellement, pour une solution âgée de plus de 3 semaines, voire même moins, on a même obtenu des réseaux sous-lavés après une durée de développement extrêmement longue (non représenté sur la figure III. 12). C'est la raison pour laquelle la durée de vieillissement tolérable de cette solution sera dorénavant fixée à 3 semaines. Mais il faut noter que ce vieillissement peut aussi être considérablement accéléré par une utilisation répétée de la solution TiBzAc qui nécessite d'ouvrir régulièrement la bouteille et donc de mettre la solution en contact avec l'humidité ambiante (ce qui n'est pas le cas pour la MS puisque la bouteille n'est ouverte que très ponctuellement lors de la préparation d'une nouvelle solution TiBzAc). Il est donc prévu par la suite d'éviter ce vieillissement accéléré en fractionnant la solution TiBzAc en fioles de petit volume qui ne seront utilisées qu'au cours d'une seule journée.

Par ailleurs, pour un vieillissement identique d'environ 3 semaines de la solution TiBzAc et pour $RH \sim 60\%$, la figure III. 12 illustre deux échantillons sous-lavés malgré une durée de développement importante (points encadrés en rouge sur la figure III. 12). Pour ces deux échantillons, et contrairement aux conditions habituelles, la température en salle d'expérimentation était un peu plus élevée (une vingtaine de degrés) ce qui a pu favoriser une résine plus stable qui aurait nécessité une durée de développement plus longue pour aboutir à des réseaux conformes. Enfin, la dispersion des points dans cette région à forte humidité peut aussi s'expliquer par le fait que l'humidité relative a été mesurée lors du dépôt de la résine servant à fabriquer les réseaux, mais que cette humidité évolue tout au long du protocole (dont la durée est de plusieurs heures) et qu'elle peut donc affecter différemment les différentes étapes expérimentales. Mais pour résumer, cette figure illustre que, malgré la forte hygrométrie et l'influence des paramètres analysés dans ce qui précède, l'obtention de réseaux conforme est globalement bien maîtrisée.

Pour pallier le problème de la très forte dispersion dans la durée de développement des réseaux en fonction de l'humidité atmosphérique, une adaptation a porté sur la possibilité d'uniformiser les conditions expérimentales entre les périodes à faible et forte humidité. Pour cela, nous avons effectué des prétraitements en étuve climatisée permettant de contrôler l'humidité relative, les conditions du deuxième prétraitement à 110°C et du post-traitement restant inchangées et l'humidité ambiante étant de 30% ou moins. Les nombreuses combinaisons humidité/température testées ont montré que, logiquement, la stabilité chimique de la résine TiBzAc, i.e. la durée de développement, augmente significativement avec l'humidité et/ou la température de prétraitement. Ceci est illustré dans le tableau III. 1 pour des prétraitements effectués à température variable avec une humidité relative fixée à 10%. Aucune gravure notable n'a été possible pour un prétraitement à

50°C après un développement de plusieurs minutes. Après un prétraitement à 40 ou 45°C, un développement d'une à deux minutes conduit à un sous-lavage hétérogène. A l'inverse, un prétraitement à 20 ou 25°C conduit à un sur-lavage hétérogène après un développement d'une quinzaine de secondes ou moins. Seuls des prétraitements à 30 et 35°C semblent donner des réseaux conformes après un développement d'une vingtaine de secondes. Mais cette durée n'est pas plus élevée que celle nécessaire pour un développement conforme en utilisant le protocole « standard » décrit précédemment (figure III. 11) en conditions de faible humidité atmosphérique. De plus, des essais effectués à ces mêmes températures de prétraitement en conditions de plus forte humidité, en vue d'accroître la durée de développement, montrent que l'obtention aléatoire de réseaux sous- ou sur-lavés demeure une problématique. Ceci est illustré dans le tableau 1 pour un prétraitement à 30°C et des humidités relatives de 15 et 20%. Une optimisation supplémentaire de ce nouveau protocole aurait peut-être permis de mieux le contrôler, mais cette étude aurait été consommatrice de temps sans garantie de succès. Par la suite, nous avons donc décidé d'en revenir au « protocole standard » illustré dans la figure III. 11.

Tableau III. 1 : Illustration des résultats obtenus avec un prétraitement effectué en conditions de température et humidité relative variables.

Humidité relative (%)	Température (°C)	Durée de développement	Résultat
10	50	Plusieurs minutes	Pas de développement significatif
10	45	120 s	Sous-développement hétérogène
10	40	59 s	Sous-développement hétérogène
10	35	19 s	Développement ~conforme
10	30	21 s	Développement ~conforme
15	30	17 s	Sous-développement hétérogène
20	30	38 s	Sur-développement hétérogène
10	25	11 s	Sur-développement hétérogène
10	20	14 s	Sur-développement hétérogène

2.4. Optimisation de la durée de rotation par spin-coating

Des simulations optiques décrites dans la référence [2] ont été réalisées à l'IMEP-LAHC au cours des études antérieures. Les résultats en découlant sont résumés en annexe. Ces simulations ont en particulier démontré qu'une hauteur des réseaux de ~250 nm (au lieu des 160 nm ou moins obtenus dans les études présentées dans le paragraphe 2.3.) permet d'optimiser le couplage optique réseau-guide et de réduire l'aspect critique de ce couplage (voir Annexe A-1). Pour cette raison, une autre adaptation du protocole a donc été mise en place visant à accroître la hauteur des réseaux. Nous avons

ainsi poursuivi nos études avec un nouveau programme de dépôt de la résine TiBzAc par spin-coating en adoptant une durée de rotation de 1 seconde à 3000 rpm au lieu des 30 secondes utilisées jusqu'à présent. Cette rotation de courte durée laisse peu de temps au liquide d'être éjecté sous l'effet de la force centrifuge et permet d'augmenter la quantité de matière déposée. Le tableau III. 2 illustre les valeurs de l'épaisseur et de l'indice de réfraction (à la longueur d'onde modèle de 633 nm) obtenues en utilisant les deux programmes de spin-coating, mesurées sur silicium par ellipsométrie spectroscopique, ainsi que la hauteur des guides canaux et des réseaux conformes sur verre en décollant, mesurée respectivement par profilométrie optique et AFM.

Tableau III. 2 : Epaisseur et indice de réfraction de la résine TiBzAc déposée après 1 et 30 s de rotation par spin-coating et hauteur des guides canaux et des réseaux en décollant.

Durée de rotation (s)	Epaisseur/indice de la résine à 633 nm	Hauteur des guides canaux (nm)	Hauteur des réseaux (nm)
30	160/1,75	160	160
1	250/1,75	250	250

Ces résultats nous indiquent que l'adaptation du programme de spin-coating a bien permis une augmentation de l'épaisseur de la résine, et donc de la hauteur des guides et des réseaux, de ~160 à ~250 nm. De ce point de vue, l'indice de réfraction mesuré sur la résine est très indicatif. En effet, cet indice est censé diminuer lorsque la porosité de la couche mince augmente. Le fait qu'il soit similaire pour les deux programmes de spin-coating prouve donc que la porosité est sensiblement la même dans les deux cas et que les valeurs d'épaisseur illustrées dans le tableau III. 2 témoignent bien d'une plus grande quantité de matière déposée en réduisant la durée de rotation et non pas d'une porosité accrue.

Dans la logique de ces nouvelles conditions expérimentales, nous avons donc testé l'uniformité et la reproductibilité des réseaux de diffraction. Plusieurs essais ont été réalisés pour des humidités atmosphériques comprises entre 15 et 35%, soit des valeurs d'humidité faible nécessitant un développement d'assez courte durée. Ces nouveaux essais ont systématiquement conduit à des réseaux conformes et leur uniformité sur le substrat ainsi que leur reproductibilité entre différents échantillons s'inscrivent dans un intervalle d'environ $\pm 5\%$, soit des performances similaires à celles obtenues avec une rotation de 30 secondes. Ceci, prouve que le protocole expérimental est définitivement bien contrôlé, y compris dans des conditions de faible hygrométrie. Les données sont reportées dans la figure III. 13 et compilées avec celles ayant conduit précédemment à des réseaux conformes pour une rotation de 30 secondes. Cette figure illustre que, malgré la différence d'épaisseur de la résine induite par les deux programmes de spin-coating, les nouvelles relations humidité atmosphérique/durée de développement s'alignent très bien sur les anciennes, même si on note toujours une certaine dispersion de cette durée. Cette dispersion confirme une nouvelle fois que le contrôle visuel du développement par l'expérimentateur reste essentiel, mais ces données indiquent que la durée de développement ne semble pas dépendre de l'épaisseur initiale de la résine.

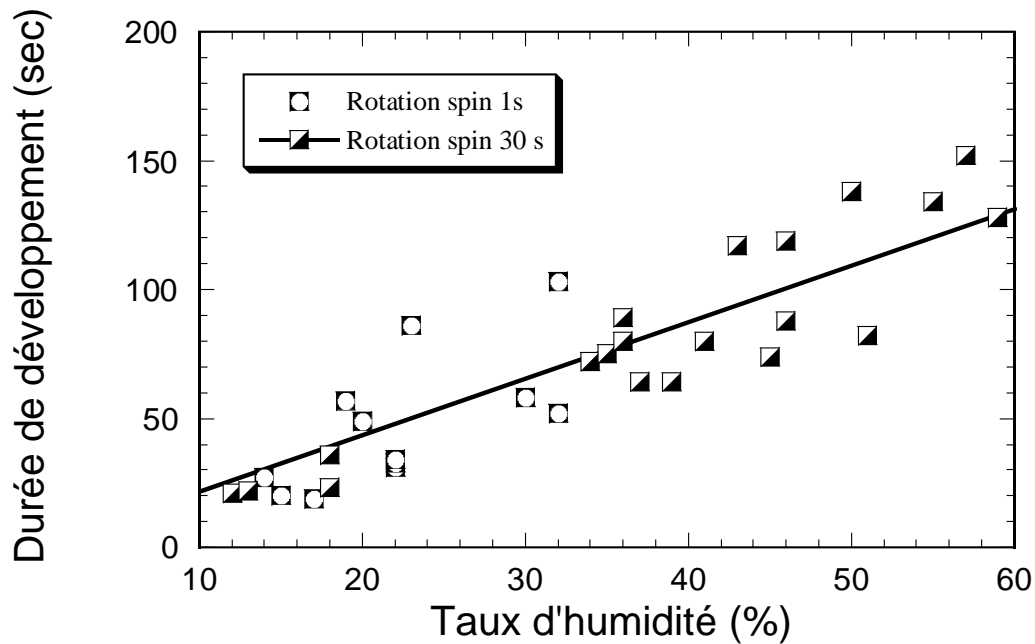


Figure III. 13 : Evolution de la durée de développement en fonction du taux d'humidité pour les deux programmes de spin-coating étudiés.

3. Conclusion

L'optimisation du protocole expérimental détaillée dans ce chapitre s'est appuyée sur la formulation d'un sol photosensible à base de TiO_2 et de BzAc (sol TiBzAc). Les films sol-gel photogravables en découlant présentent les qualités requises pour être structurés en composants optiques répondant aux objectifs de ce travail de thèse. Différentes études ont été menées pour optimiser le protocole d'élaboration de l'architecture visée de façon à reproduire la dimensionnalité (profil, hauteur, largeur, périodicité) et l'uniformité de ses composantes. Cet objectif passe en particulier par l'optimisation des différents paramètres (prétraitement, insolation par masque au chrome, post-traitement, développement) impliqués dans la procédure dépôt / insolation en deux étapes, ceci tout particulièrement dans le cas de réseaux diffractant fins (espacement / périodicité visé de $1\ \mu\text{m}$ / $2\ \mu\text{m}$) permettant un couplage lumineux optimal avec des guides canaux. Le développement constitue en particulier une étape critique et très dépendante des autres étapes du procédé lithographique (prétraitement, insolation et post-traitement). Le moindre changement de ces paramètres peut rendre le développement inhomogène ou encore en rallonger ou en raccourcir aléatoirement la durée. La durée de développement dépend également de la variation de l'humidité atmosphérique tout au long de l'année (climat hivernal ou estival) dans la salle d'expérimentation. Étant donné cet aspect critique, l'étape de développement nécessite un contrôle visuel rigoureux et un savoir-faire de l'expérimentateur. Ces études ont permis de grandement progresser dans la compréhension des mécanismes conditionnant le développement de la résine TiBzAc insolée à travers

Chap. III Protocole d'élaboration des réseaux et guides dans une résine TiBzAc

un masque, ceci en validant l'hypothèse d'une croute de surface pouvant se former après des pré- ou post-traitements à trop haute température.

Suite à toutes ces observations, différentes optimisations ont été réalisées visant plus particulièrement à parfaire le contrôle du développement de réseaux de diffraction uniformes et reproductibles. Dans la suite de ce travail, on conservera le protocole optimal défini dans ce chapitre pour obtenir une hauteur reproductible des guides et des réseaux de l'ordre de 250 nm et leur gravure uniforme sur toute la zone insolée. Ce protocole a également permis de s'affranchir de la délamination de la couche TiBzAc en milieu aqueux.

Bibliographie

- [1] M. BONNEL, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, et M. Langlet, « Micro-structuration of a sol-gel architecture for channel waveguide / diffraction grating coupling », *Optical Materials*, vol. 92, p. 36-45, juin 2019, doi: 10.1016/j.optmat.2019.04.009.
- [2] M. BONNEL, I. Marzouk, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, et M. Langlet, « Setting Up and Assessing a New Micro-Structured Waveguiding Fluorescent Architecture on Glass Entirely Elaborated by Sol–Gel Processing », *Materials*, vol. 15, n° 3, p. 979, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15030979.
- [3] N. Tohge, G. Zhao, et F. Chiba, « Photosensitive gel films prepared by the chemical modification and their application to surface-relief gratings », *Thin Solid Films*, p. 6, 1999.
- [4] S. Briche *et al.*, « New insights in photo-patterned sol–gel-derived TiO₂ films », *J Mater Sci*, vol. 46, n° 5, p. 1474-1486, mars 2011, doi: 10.1007/s10853-010-4949-7.
- [5] M. Burgos et M. Langlet, « The sol-gel transformation of TIPT coatings: a FTIR study », *Thin Solid Films*, vol. 349, n° 1-2, p. 19-23, juill. 1999, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00139-X.

Chapitre IV : Evaluations d'une première architecture guide – réseau simplifiée

1. Gravure des réseaux en entrée du guide	71
2. Mesures de fluorescence en régime non guidé	72
3. Mesures de fluorescence en régime guidé avec excitation en face avant	75
3.1. Présentation du banc optique	75
3.2. Influence de la longueur et largeur des guides	78
3.3. Influence du positionnement de la fibre	81
3.3.1. Positionnement vertical	81
3.3.2. Positionnement longitudinal	84
3.4. Comparaison avec une détection par photodiode	86
4. Mesures de fluorescence en régime guidé avec excitation en face arrière	88
5. Conclusion	92
Bibliographie	94

Dans ce chapitre, nous allons étudier la possibilité de coupler un signal lumineux à l'aide d'un réseau de diffraction réalisé sur des guides d'ondes élaborés entièrement à partir d'une résine TiBzAc et déposés sur un substrat de verre selon le protocole optimisé au chapitre précédent. Dans la logique des travaux de M. Bonnel, nous nous intéresserons pour le moment à une architecture simplifiée constituée de guides canaux muni de réseaux de diffraction gravés uniquement sur une extrémité du guide. Afin d'évaluer le potentiel de cette architecture, différentes mesures de fluorescence, en régime non guidé et guidé (excitation en face avant et arrière), seront présentées. Ces mesures permettront de valider en partie la fonctionnalité de cette architecture en vue d'une exploitation plus complète qui sera détaillée dans les chapitres suivants.

1. Gravure des réseaux en entrée du guide

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les architectures sol-gel envisagées dans la thèse sont basées sur l'encapsulation du fluorophore Rudpp dans une matrice sol-gel micro-structurée. Les architectures reposent sur l'élaboration d'un guide d'onde canal dopé avec le Rudpp pour une concentration optimisée, soit 1 mM, qui doit garantir une intensité de fluorescence importante, et muni à chaque extrémité de réseaux de diffraction permettant une injection efficace du signal d'excitation dans l'axe du guide et une extraction optimale du signal d'émission vers un photo-détecteur. L'objectif de la thèse est de démontrer le potentiel de ce type d'architecture pour des applications à la détection d'OD. Pour ce faire, plusieurs études doivent être réalisées pour optimiser le signal détecté. Dans un premier temps, ce chapitre sera consacré à l'étude d'une architecture simplifiée en gravant les réseaux de diffraction seulement en entrée du guide canal (figure IV. 1) [1].

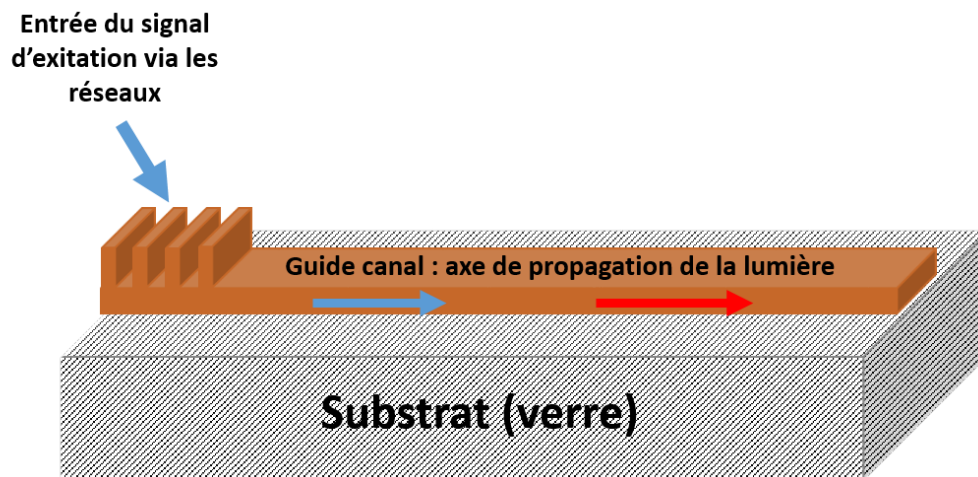


Figure IV. 1 : Modèle architectural simplifié étudié dans ce chapitre et comprenant des réseaux de diffraction uniquement en entrée d'un guide d'onde canal.

2. Mesures de fluorescence en régime non guidé

Des premières mesures préliminaires ont été réalisées en régime non guidé à l'IMEP-LAHC par spectrométrie de fluorescence sur des guides TiBzAc dopés avec le fluorophore Rudpp. Un spectre d'émission est récolté par transmission à travers le système réseau/guide/verre, perpendiculairement à l'échantillon [2]. L'excitation (effectuée ici à 450 nm) se fait via les réseaux et l'angle θ par rapport à la normale aux réseaux permet de déterminer si l'on veut exciter les modes guidés ou pas. Ce choix a été déterminé sur la base des simulations illustrées en annexe 2 (figure du haut). Cette annexe illustre des maxima locaux correspondant aux ordres diffractés couplés dans le guide à 460 nm (maximum d'excitation théorique du Rudpp). Les principaux ordres couplés sont obtenus pour des incidences d'environ 55°, 35°, 20° et 8° correspondant respectivement aux ordres $q = 4$, $q = 5$, $q = 6$ et $q = 7$. Le maximum le plus intense est obtenu pour un angle de 55°, ce qui exprime un couplage optimal avec le guide, et cette valeur angulaire sera donc retenue par la suite pour effectuer des mesures de fluorescence en régime guidé dans l'air. Ces maxima sont par ailleurs séparés par des minima locaux où le couplage avec le guide est minimisé et où le signal lumineux est essentiellement transmis à travers (ou réfléchi sur) le réseau et le guide. Le minimum le plus prononcé est situé à un angle de 25°, valeur qui a donc été retenue pour nos mesures en transmission (signal non guidé). En l'absence de filtre, on observe un spot lumineux bleu sur la surface de l'échantillon illustrant un signal essentiellement dominé par la source d'excitation. L'ajout d'un filtre passe-bas (un filtre passe-bas laisse passer les basses fréquences, donc les grandes longueurs d'onde) présentant une longueur d'onde de coupure de 500 nm permet d'observer un spot lumineux orange illustrant le signal d'émission. Le signal transmis traverse ensuite une lentille collimatrice puis est collecté par une fibre multimode positionnée à la verticale du signal d'excitation et directement reliée au spectromètre. Comme illustré sur la figure IV. 2, le spectre d'émission présente une large bande s'étendant entre 550 nm et 750 nm, avec un maximum vers 620 nm. Ce spectre indique notamment que la longueur d'onde de 450 nm est bien adaptée pour exciter l'émission du Rudpp dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, aucun signal significatif n'est détecté en dessous de 500 nm, montrant que le filtre utilisé élimine totalement le signal d'excitation en permettant ainsi une détection sélective du signal d'émission. Toutefois, ces mesures montrent aussi que, sous excitation à 450 nm, l'intensité de fluorescence à 620 nm chute lentement au cours du temps lors d'une excitation prolongée.

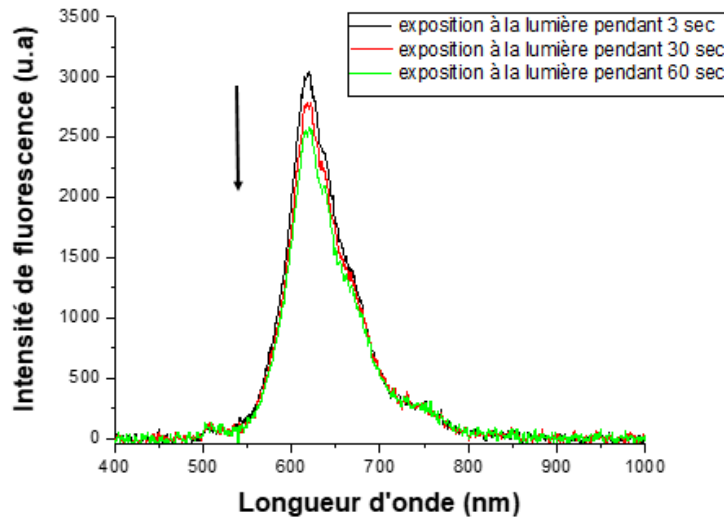


Figure IV. 2 : Spectres de fluorescence mesurés en transmission à travers une couche TiBzAc dopée avec le Rudpp sous excitation à 450 nm de durée variable.

Afin d'approfondir l'analyse de cette chute d'intensité dans le temps, une étude systématique a été menée en évaluant conjointement l'influence de la largeur des guides sur l'intensité de fluorescence. L'excitation a été effectuée en discontinu à l'air, pendant une durée courte de trois secondes en éteignant la source d'excitation pendant 5 min entre chaque mesure, ceci afin de réduire la chute d'intensité de fluorescence au cours du temps. Les mesures ont été réalisées sur un échantillon présentant des guides canaux de largeur variable (entre 10 et 500 μm) en veillant à ce que, à chaque changement de largeur, le nouveau guide étudié n'ait pas été excité lors de mesures précédentes. Cette étude est illustrée par la figure IV. 3 où l'axe des abscisses représente la durée d'exposition réelle, i.e. cette durée ne tient pas compte des 5 minutes d'extinction de la source d'excitation entre chaque mesure. Dans un premier temps, on peut constater que la chute d'intensité au cours du temps est à peu près linéaire pour toutes les largeurs étudiées. A durée d'excitation fixée, on observe aussi une augmentation continue de l'intensité de fluorescence avec la largeur de guide jusqu'à une valeur seuil d'environ 200 μm , valeur au-delà de laquelle le signal n'évolue plus. Cette tendance est probablement liée à la forme et la taille du spot illuminant les réseaux et les guides. En effet, pour une distance fibre-échantillon fixée, ce spot présente une forme ovoïdale (« ellipse dissymétrique ») découlant de l'ouverture numérique de la fibre et de son inclinaison par rapport à la normale à l'échantillon. Tant que le petit axe de cet ovoïde est supérieur à la largeur du guide, l'intensité est susceptible de croître avec la quantité de luminophores excités, donc avec la largeur du guide. Pour des raisons incompréhensibles à ce stade, on remarque aussi que, pour une largeur de 50 μm ou moins, la chute d'intensité de fluorescence au cours du temps d'exposition est sensiblement réduite par rapport à des guides plus larges. L'analyse globale de l'influence de la largeur des guides et de la taille du spot lumineux sera reprise plus en détail dans la suite du chapitre.

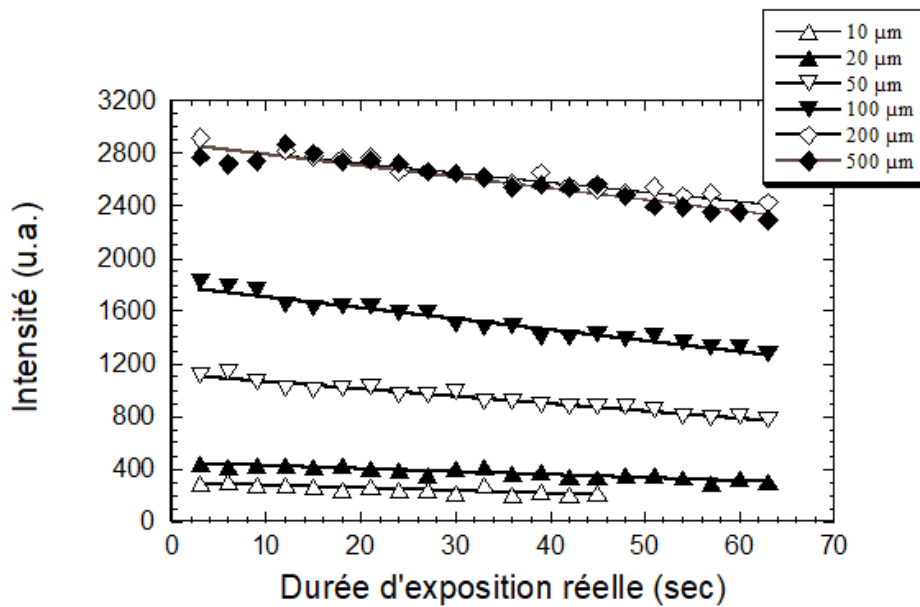


Figure IV. 3 : Evolution de l'intensité de fluorescence dans le temps lors d'une excitation discontinue à 450 nm pour une série de guides de largeur variable.

La chute d'intensité au cours de l'exposition lumineuse peut quant à elle provenir d'un effet photo-induit découlant d'une excitation trop agressive (durée ou puissance excessive) qui pourrait avoir un impact négatif sur l'émission du fluorophore en conduisant à un phénomène de photoblanchiment. Lors d'une excitation lumineuse, les molécules de fluorophore vont être excitées avant de revenir à leur état fondamental en émettant un photon après quelques microsecondes. Sachant que ces molécules ne vont pas être désexcitées en même temps, ceci va induire des moments de latence lors de l'émission et conduire à un environnement hétérogène des fluorophores, ce qui peut entraîner le photoblanchiment [3].

Pour des applications où une surveillance à long terme ou un éclairage à haute puissance sont requis, les effets du photoblanchiment doivent être soigneusement pris en compte. La dégradation de l'intensité de fluorescence peut par exemple être sensiblement réduite en limitant la concentration du fluorophore dans la couche [4]. De plus, l'intensité de fluorescence est censée diminuer quand la concentration en oxygène augmente, donc la diminution de l'intensité de fluorescence au cours du temps peut également être due à une photo-oxydation de la matrice d'encapsulation qui pourrait entraîner un enrichissement de l'environnement du fluorophore en oxygène et donc une diminution de son intensité d'émission [5]. Dans tous les cas, ces premiers résultats auront une conséquence pratique sur la mise en œuvre des mesures de fluorescence décrites dans ce manuscrit.

3. Mesures de fluorescence en régime guidé avec excitation en face avant

Jusqu'à présent, nous avons présenté l'étude préliminaire d'une architecture guide-réseau en mode transmission. Nous allons voir dans ce qui suit comment les résultats peuvent être extrapolés à des premières mesures de fluorescence en régime guidé qui constituent l'objectif central de ce travail. Ces mesures ont été effectuées en utilisant un banc de mesure optique décrit dans ce qui suit.

3.1. Présentation du banc optique

Les mesures de fluorescence présentées dans cette partie visent à injecter le signal d'excitation en entrée des guides canaux constituant notre architecture simplifiée et à mesurer l'intensité du signal émis par le Rudpp et se propageant dans les guides. Pour ce faire, il a été nécessaire d'adapter spécifiquement un banc de mesure disponible à l'IMEP-LAHC selon le schéma de principe illustré dans la figure IV. 4. Un faisceau laser est couplé dans un guide canal à l'aide d'une fibre optique monomode ($\lambda_0 = 450$ nm dans notre étude) via un réseau de diffraction. Le signal d'excitation est injecté via la face avant de l'échantillon (la face recouverte par l'architecture fluorescente). La fibre optique a été positionnée cette fois-ci avec un angle $\theta = 55^\circ$ par rapport à la normale à l'échantillon afin de maximiser l'injection du signal d'excitation dans l'axe du guide, ceci en se basant sur les simulations optiques analysées précédemment. Le signal d'excitation ainsi injecté et se propageant dans le cœur du guide d'onde va ensuite être absorbé par le Rudpp encapsulé dans le guide. Le fluorophore va émettre une large bande de fluorescence autour de 620 nm, dont une partie va être à nouveau couplée sur les modes guidés de la structure et pourra être collectée à partir de la facette de sortie de l'échantillon préalablement polie optiquement. Le signal émergent de cette facette est focalisé à l'aide d'un objectif de microscope sur une caméra (un traitement d'images permet de remonter à l'intensité de fluorescence à un facteur multiplicatif près) ou avec une photodiode à grande surface (la tension mesurée est proportionnelle à l'intensité de fluorescence), ceci de nouveau après passage du signal lumineux à travers un filtre passe-bas (longueur d'onde de coupure de 500 nm) permettant d'éliminer le signal d'excitation et de ne collecter que l'intensité de fluorescence. Une caméra positionnée à la verticale de la fibre excitatrice permettra de positionner précisément cette dernière par rapport au réseau de diffraction et aux guides à l'aide d'un micro-positionneur (Newport).

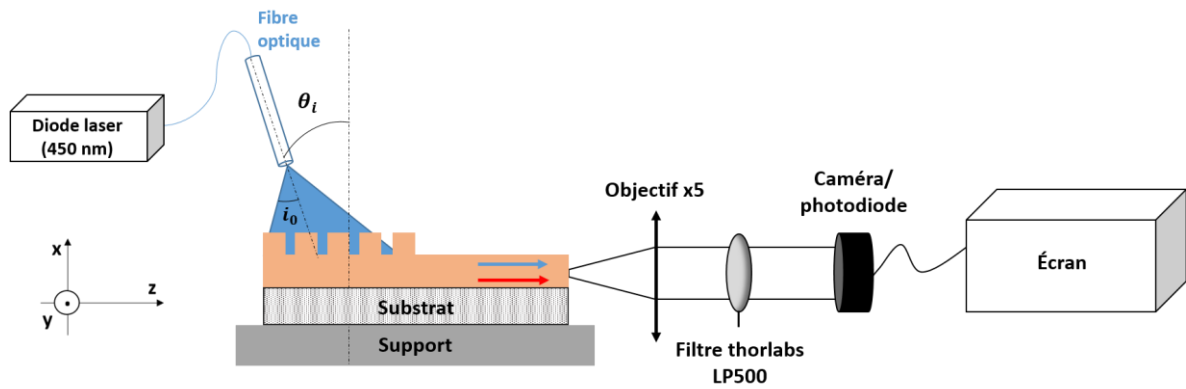


Figure IV. 4 : Schéma de principe du banc de mesure utilisé pour mesurer l'intensité de fluorescence en régime guidé.

La figure IV. 5 illustre des photos du banc utilisé et de ses constituants. Dans la figure IV. 5 (a), on observe en particulier le support de l'échantillon, la fibre, et l'objectif x5 utilisé (Mitutoyo APO). Le positionnement angulaire de la fibre par rapport à la verticale sera contrôlé à l'aide d'un rapporteur orienté perpendiculairement à l'échantillon. L'utilisation du rapporteur permettrait une précision de lecture de l'ordre du degré, mais son intégration dans le banc optique nuit à une lecture précise et, par la suite, on estime que l'erreur de positionnement est de $\pm 3^\circ$, valeur indicative et dépendante de l'opérateur. Dans cette étude, une fibre non lentillée, présentant une ouverture numérique de 0,12, un diamètre de cœur de $4 \mu\text{m}$, et clivée perpendiculairement à son axe, sera utilisée pour le couplage via les réseaux de diffraction.

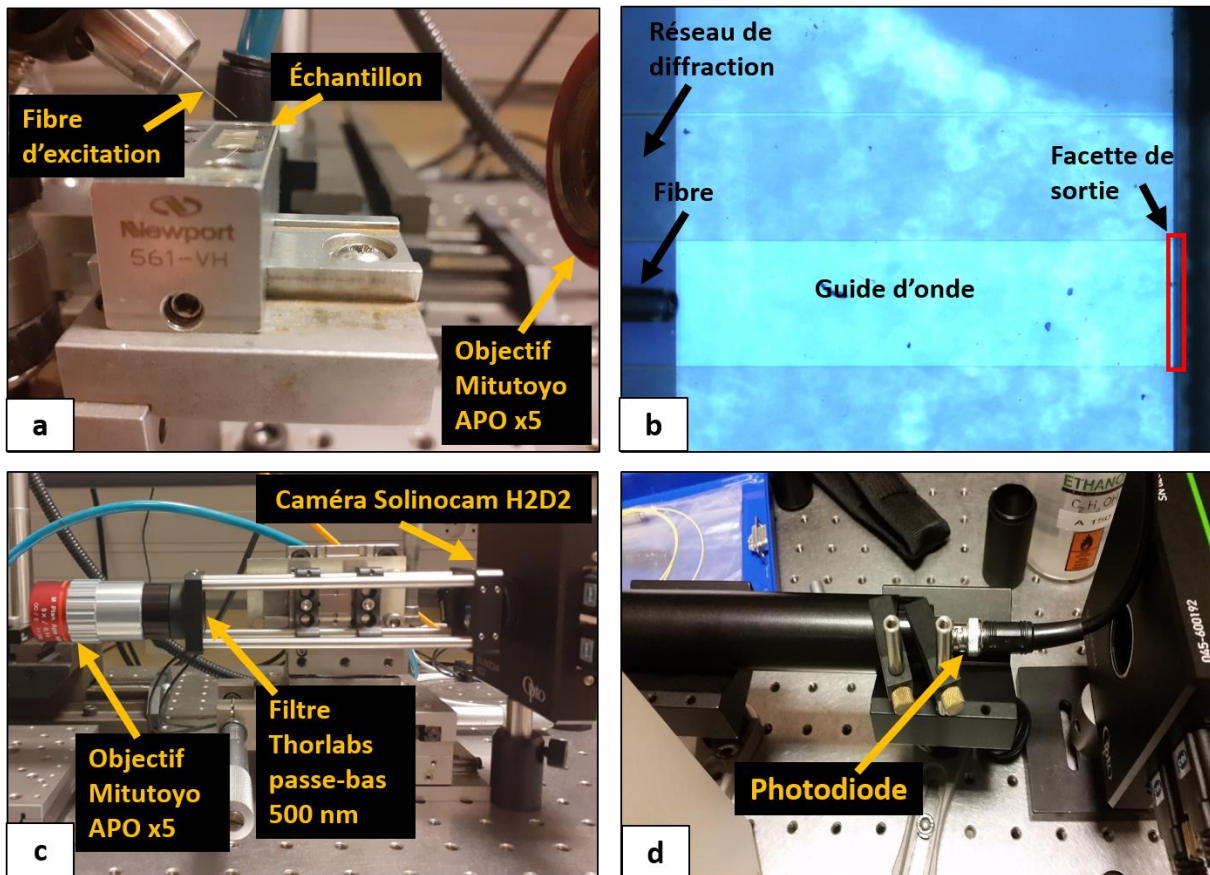


Figure IV. 5 : Photos du banc de mesure : (a) système d'injection du signal d'excitation, (b) échantillon en vue de dessus avec positionnement de la fibre sur le réseau, (c) configuration d'acquisition d'images avec caméra, (d) configuration de mesure d'intensité lumineuse par photodiode

La figure IV. 5 (b) illustre le positionnement de la fibre par rapport au réseau, tel qu'observé avec la caméra utilisée pour les alignements. On identifie clairement l'extrémité du réseau, la fibre, et le guide d'onde gravé à la surface de l'échantillon. Une fois que le banc est aligné, en observant la fluorescence sur la caméra (Solinocam H2D2, avec capteur Hamamatsu 12bits, 1920x1440 pixels, CMOS FL-280), on peut modifier latéralement la position de l'échantillon pour étudier d'autres guides, ceci sans altérer les réglages de la fibre et de l'objectif. Cette opération permet de limiter le temps d'éclairage des guides et ainsi d'en réduire la dégradation par photoblanchiment. Les figures IV. 5 (c) et (d) illustrent quant à elles les deux configurations adoptées pour l'acquisition des images avec une caméra ou les mesures d'intensité avec une photodiode. Dans un premier temps, dans la logique des travaux menés au cours de la thèse de M. Bonnel, nous nous focaliserons sur des mesures avec caméra. Une comparaison avec des mesures utilisant une photodiode sera présentée par la suite.

3.2. Influence de la longueur et largeur des guides

Le couplage des guides canaux avec le signal d'excitation a été étudié via un réseau de diffraction présentant une largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$ et une profondeur de 250 nm . Le réseau est gravé dans une zone rectangulaire de $0,5 \times 1 \text{ cm}^2$ recouvrant plusieurs guides canaux présentant une largeur variable de 10 à $500 \mu\text{m}$ et une épaisseur de 250 nm . La longueur des guides nus (hors réseau) a été fixée à 2 ou 5 mm . Dans cette première étude, la hauteur de la fibre a été réglée avec le micro-positionneur à une distance verticale de $85 \mu\text{m} \pm 20 \mu\text{m}$ par rapport à la surface de l'échantillon, ceci en la positionnant préalablement à l'extérieur du réseau et des guides. La fibre a ensuite été centrée sur la largeur du guide étudié, et positionnée à la verticale du réseau à $200 \mu\text{m}$ de la frontière réseau/guide nu, ceci en utilisant un comparateur. A ce stade, la position de la fibre a été fixée arbitrairement et elle sera plus précisément affinée dans la suite.

Afin de limiter le photoblanchiment du fluorophore au cours des mesures, le protocole expérimental suivant a été adopté. Une première série de guides a été utilisée uniquement pour l'alignement et les réglages du banc. Deux autres séries ont ensuite été utilisées afin de vérifier la reproductibilité des mesures tout en limitant au maximum l'éclairage à la longueur d'onde d'excitation. Chaque série de guides a ainsi été caractérisée avec un temps d'exposition de 1 s . Les figures IV. 6 et IV. 7 illustrent les profils d'intensité de fluorescence, mesurés à partir d'images récoltées par la caméra, respectivement pour une série de guides de 5 et 2 mm de longueur et de largeur variable. On peut tout d'abord remarquer que, à largeur de guide fixée, les profils d'intensité sont assez similaires pour les deux longueurs étudiées.

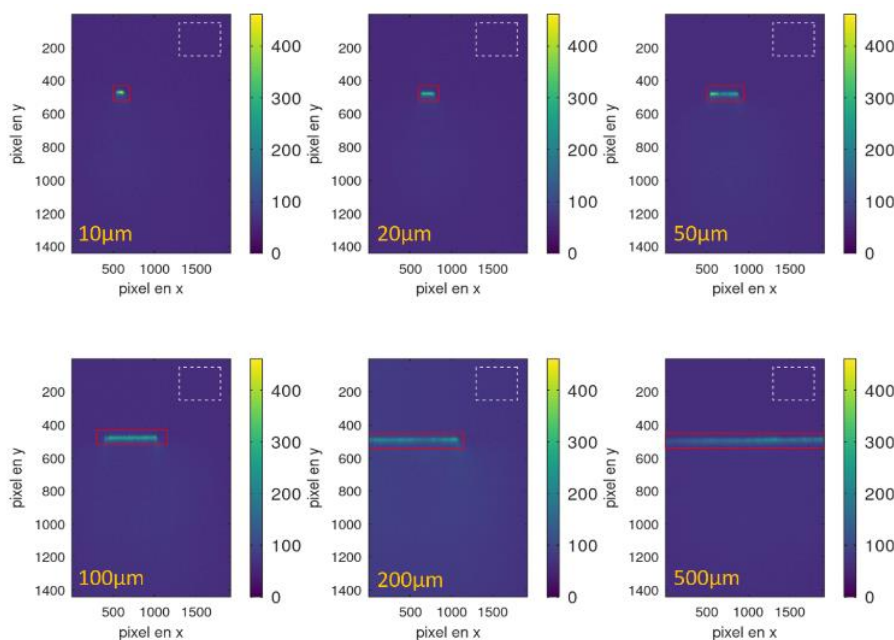


Figure IV. 6 : Profils d'intensité mesurés par la caméra pour des guides de 5 mm de longueur. La largeur des guides est $10, 20, 50, 100, 200$ et $500 \mu\text{m}$. Les rectangles rouges et blancs sont explicités dans le texte.

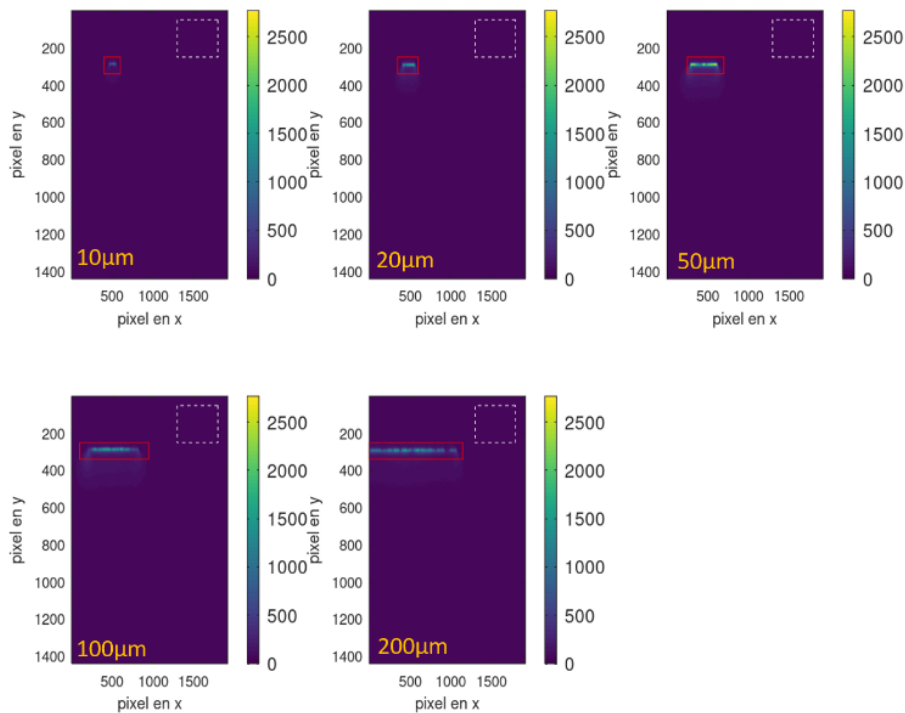


Figure IV. 7 : Profils d'intensité mesurés par la caméra pour des guides de 2 mm de longueur. La largeur des guides est 10, 20, 50, 100 et 200 μm. Les rectangles rouges et blancs sont explicités dans le texte.

A partir des images optiques fournies par la caméra, une comparaison de la puissance en sortie de guide peut être effectuée en sommant les valeurs d'intensité des pixels sur une surface opportune. Chaque image est représentée par une matrice constituée de lignes et colonnes de pixels, et l'intensité lumineuse est obtenue en intégrant la puissance totale sur l'ensemble de cette matrice. Les acquisitions illustrées dans les figures IV. 6 et IV. 7 comprennent deux rectangles servant à quantifier la puissance lumineuse :

- Le rectangle blanc en pointillé représente une région d'obscurité où la valeur moyenne d'intensité est relevée pour calibrer les mesures.
- Le rectangle rouge entoure la région correspondant à la lumière en sortie des guides où sera quantifiée la puissance. Pour s'affranchir au mieux de la fluorescence parasite, l'analyse des guides canaux a été effectuée sur une région de l'image très légèrement supérieure à la largeur de chaque guide étudié afin de prendre sélectivement en compte la lumière guidée. Le résultat est ensuite sommé pour tous les pixels du rectangle, en soustrayant le signal d'intensité estimé dans la région d'obscurité pour ne pas fausser l'interprétation des mesures.

La figure IV. 8 représente les résultats de la somme d'intensité des pixels dans le rectangle rouge pour les deux longueurs de guide analysées. On remarque une intensité de fluorescence (en u.a.) supérieure pour les guides de 2 mm de longueur. Par ailleurs, l'intensité semble initialement augmenter linéairement avec la largeur de guide pour les deux longueurs et cette augmentation s'atténue au-delà d'une largeur de 100 μm. Ce constat est cohérent avec ce qui avait été observé précédemment lors de mesures en transmission montrant l'amorce d'un plateau au-delà d'une largeur

seuil. Dans ces nouvelles mesures en régime guidé, outre l'analyse déjà proposée précédemment, l'amorce d'une saturation en intensité peut aussi s'expliquer par la difficulté d'imager intégralement la sortie des guides par la caméra pour des largeurs excessives. Ces mesures semblent toutefois suggérer l'intérêt d'exploiter des guides canaux larges. L'écart de puissance mesuré en sortie de guide pour les deux longueurs étudiées s'explique quant à lui par des pertes de propagation des signaux d'excitation et d'émission dans l'axe des guides. Afin de minimiser ces pertes, nous nous focaliserons dorénavant sur une longueur de guide de 2 mm, en considérant que cette longueur est probablement suffisante pour que les architectures étudiées ici puissent être exploitées efficacement une fois intégrées dans une cellule micro-fluidique. Ces premières mesures de fluorescence en régime guidé nous ont ainsi permis de tirer des premières conclusions sur l'influence de la longueur des guides canaux et leur largeur. Cette influence dépend toutefois du positionnement horizontal et vertical de la fibre excitatrice, ce qui est analysé ci-après.

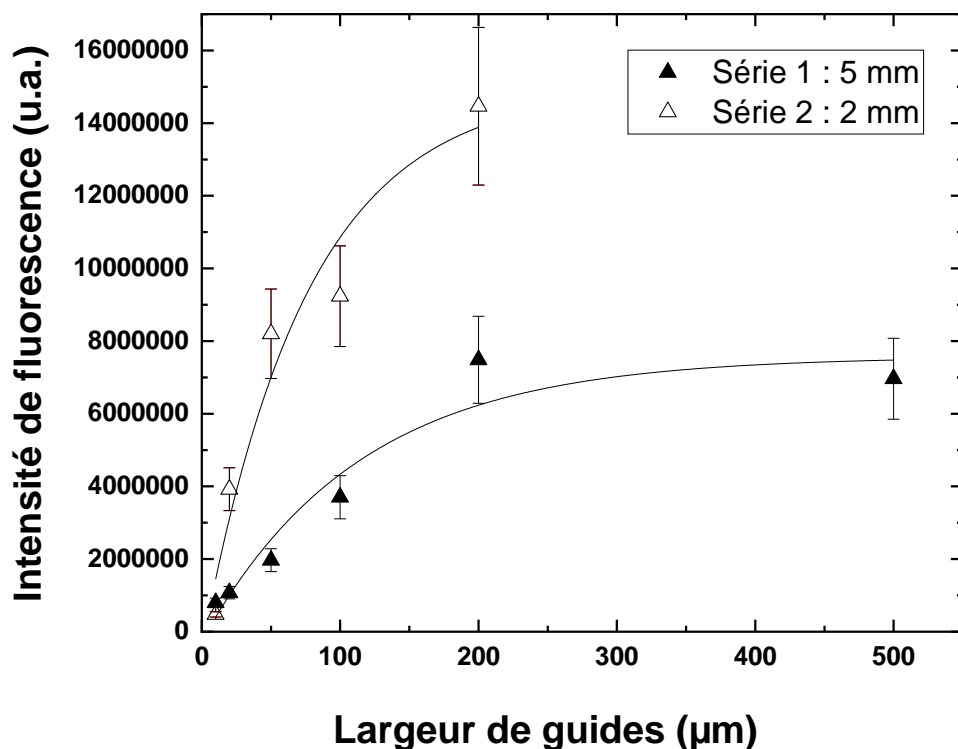


Figure IV. 8 : Somme des intensités des pixels pour des guides de 5 mm et de 2 mm de longueur en fonction de la largeur des guides.

3.3. Influence du positionnement de la fibre

3.3.1. Positionnement vertical

Nous avons vu précédemment que l'intensité de fluorescence peut être conditionnée par la taille du spot illuminant les réseaux et les guides. Celle-ci dépendant en particulier de la distance fibre-échantillon, nous avons décidé d'étudier en détail l'influence de ce paramètre sur les mesures de fluorescence en régime guidé dans le cas de réseaux gravés sur des guides d'onde de largeur variable. Cette évaluation est essentielle car, à terme, la fibre d'excitation devra être positionnée pour injecter le signal dans une cellule micro-fluidique. Ce positionnement peut s'avérer assez délicat et il est donc nécessaire d'évaluer la tolérance dont nous disposons dans la distance fibre-réseaux. Nous avons utilisé le dispositif déjà décrit précédemment en utilisant une fibre optique positionnée avec une incidence de $55^\circ \pm 3^\circ$ par rapport à la normale aux échantillons et dont le positionnement horizontal a été réglé à $200 \pm 20 \mu\text{m}$ de la frontière avec les guides nus dont la longueur a été fixée à 2 mm. En ce qui concerne le positionnement vertical de la fibre, cette dernière a tout d'abord été mise délicatement en contact avec l'échantillon dans un point à l'extérieur à la fois du réseau et des guides. Ensuite, elle a été soulevée initialement de $50 \mu\text{m}$ en utilisant un comparateur et la distance fibre-réseaux a ensuite été augmentée progressivement jusqu'à $200 \mu\text{m}$ en effectuant régulièrement des mesures avec une durée d'excitation fixée à 10 sec. Cette opération a été répétée sur une série de guides de largeur variable. Le signal d'émission se propageant sur une longueur de 2 mm était ensuite collecté à partir de la face polie des guides (après filtrage du signal d'excitation à travers le filtre passe-bas à 500 nm). Comme précédemment, nous nous intéressons ici à des mesures effectuées à partir d'une caméra haute définition et traitement des images conduisant aux tendances illustrées dans la figure IV. 9.

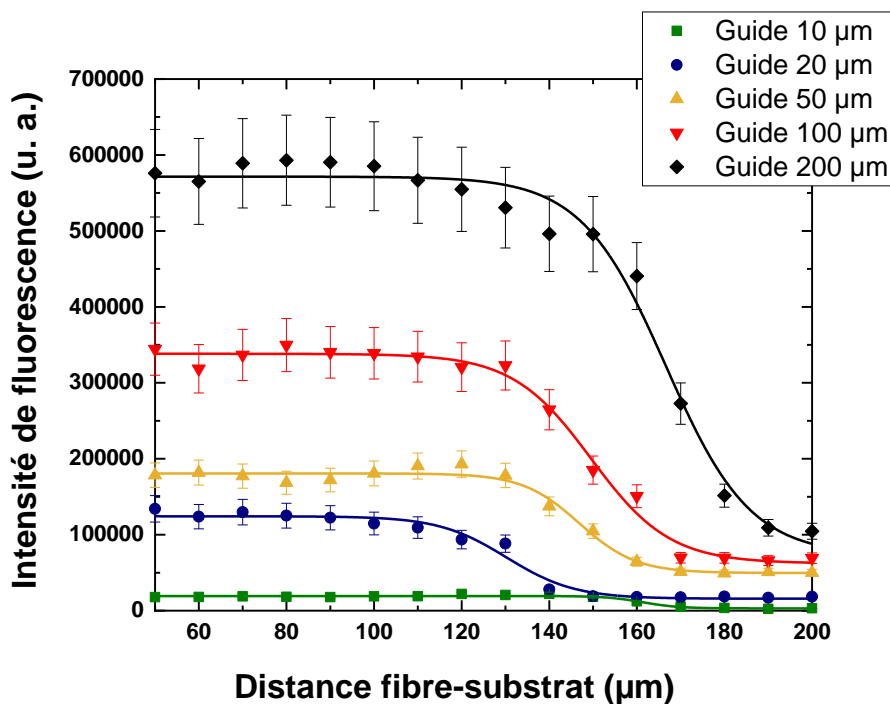


Figure IV. 9 : Influence de la distance verticale entre la fibre d'excitation et les réseaux sur l'intensité d'émission mesurée en sortie de guides de largeur variable.

Cette figure montre tout d'abord que l'intensité de fluorescence augmente de nouveau avec la largeur des guides, ce qui confirme les observations précédentes. Pour chaque largeur, on distingue trois régimes lorsque la distance fibre-réseaux augmente : i/ un premier régime où l'intensité est la plus élevée et varie assez peu dans l'erreur expérimentale (cette erreur est un peu plus élevée dans le cas des guides de 200 μm de large, ce qui encore une fois peut être dû à la difficulté d'imager de tels guides), ii/ un deuxième régime où l'intensité chute brutalement, puis iii/ un dernier régime où l'intensité est faible et ne varie plus. Le premier régime illustre donc les conditions dans lesquelles il faudra se positionner à la fois en termes d'intensité mesurée et de tolérance sur la distance fibre-réseaux. Il est également à noter que l'ampleur de ce « plateau », i.e. la tolérance sur la distance, s'accroît lorsque la largeur des guides augmente, depuis environ 130 μm pour une largeur de 10 à 20 μm jusqu'à environ 170 μm pour les guides les plus large (200 μm). Ces mesures nous permettent donc de confirmer l'intérêt de travailler avec des guides larges.

Les résultats peuvent être analysés de différentes façons selon la représentation schématique de la figure IV. 10. Comme expliqué précédemment, compte tenu de l'ouverture numérique de la fibre d'excitation ($ON = 0,12$) et de son incidence ($55^\circ \pm 3^\circ$ par rapport à la normale), le spot illuminant les réseaux et les guides présente une forme ovoïdale. En raison de l'incidence de 55° , l'axe du faisceau lumineux se décale vers la droite (i.e. vers le guide nu) lorsqu'on augmente la hauteur de la fibre. Un calcul simple (cf Annexe 3) montre par exemple que, pour une position longitudinale donnée de la fibre (ici fixée arbitrairement à la verticale du réseau à 200 μm de la frontière avec le guide nu), l'axe du faisceau atteignant l'échantillon est décalé d'environ 215 μm vers la droite pour une hauteur de la fibre d'environ 150 μm et il atteint donc le guide nu à environ 15 μm de la frontière avec le réseau. Le premier et le troisième régime illustrés dans la figure IV. 10 décrivent donc respectivement une excitation s'opérant par couplage via le réseau pour une hauteur de la fibre suffisamment faible puis effectuée uniquement sur le guide nu lorsque la hauteur de la fibre augmente de façon excessive. Dans le premier régime, les signaux d'excitation et d'émission sont propagés dans le cœur du guide et les fluorophores sont excités sur toute la longueur du guide. Dans le troisième régime, il n'y a plus de couplage par le réseau. Uniquement la fraction de fluorophores située à la verticale du faisceau ovoïde est excitée et seul le signal d'émission est propagé dans le guide. La différence d'intensité détectée dans le premier et le troisième régime traduit ainsi l'efficacité d'excitation en régime couplé et en régime non couplé. Le régime intermédiaire décrit quant à lui le passage du premier au troisième régime. Même si l'axe du faisceau lumineux passe brutalement d'un positionnement à la verticale du réseau puis du guide nu, la chute d'intensité demeure progressive. Ceci est dû au profil ovoïdal du faisceau illuminant l'échantillon. Par exemple, pour une hauteur de 150 μm , le calcul montre que le grand axe du faisceau lumineux est de 115 μm et que la partie gauche de ce faisceau s'étend sur 48 μm en direction du réseau. En conséquence, même lorsque l'axe du faisceau lumineux n'est plus positionné à la verticale du réseau (à 15 μm du réseau pour une hauteur de la fibre de 150 μm), une partie de celui-ci est encore illuminée (sur 33 μm dans l'exemple choisi), ce qui favorise encore un couplage partiel du signal d'excitation via le réseau. Cette description explique une décroissance progressive de l'intensité détectée dans le deuxième régime.

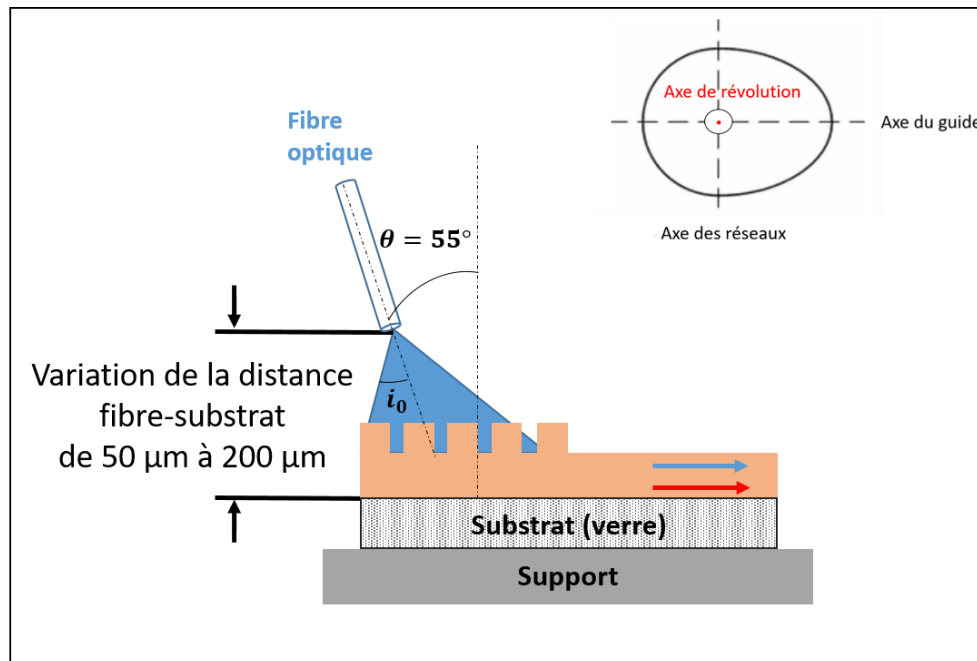


Figure IV. 10 : Schéma de principe de l'optimisation du positionnement vertical de la fibre et représentation en vue de dessus du spot ovoïdal illuminant le réseau et le guide.

Ainsi, il en découle plusieurs conclusions :

i/ Pour des guides de faible largeur, seule une fraction de la puissance d'excitation est couplée avec les réseaux et les guides, ce qui explique en partie que l'intensité de fluorescence augmente avec la largeur de guide. Par ailleurs, en raison de leur largeur très supérieure aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission, les guides sont multimodes aux deux longueurs d'onde dans leur largeur et le nombre de modes propagés augmente avec la largeur, ce qui peut favoriser une propagation lumineuse plus efficace dans le guide et induire moins de contrainte lors de la propagation.

ii/ Tandis que le grand axe du spot ovoïdal augmente et tend à illuminer un nombre croissant de pas du réseau (de $2 \mu\text{m}$ de période), son centre, initialement positionné à $200 \mu\text{m}$ de la frontière avec les guides nus, se rapproche progressivement de la frontière et tend finalement à en sortir lorsque la distance fibre-réseau dépasse environ $170 \mu\text{m}$. Ceci signifie que, lorsque cette distance augmente, le nombre de pas illuminés augmente dans un premier temps puis tend à décroître dans un deuxième temps. Dans ce deuxième temps, l'intensité du signal d'excitation injecté dans le guide par le réseau diminue, ce qui conduit à la décroissance du signal de fluorescence propagé et mesuré.

iii/ Par ailleurs, en tenant compte d'une ouverture numérique de 0,12, le signal d'excitation émerge de la fibre sous la forme d'un cône de demi angle égal à $i_0 = 7^\circ$ par rapport à l'axe de la fibre, comme illustré schématiquement dans la figure IV. 10. Donc, si l'axe de la fibre est positionné selon une incidence de 55° par rapport à la normale, le faisceau optique atteignant le réseau se répartit dans une fourchette $48\text{-}62^\circ$ et l'efficacité de diffraction, donc d'injection du signal dans l'axe du guide, décroît lorsque l'incidence s'éloigne de 55° . Les simulations menées à l'IMEP-LAHC (voir annexe A2) ont en particulier montré que cette décroissance est assez brutale pour des angles inférieurs à 55° , c'est-à-

dire à l'arrière du faisceau incident (par rapport à la frontière avec le guide nu). Ceci peut expliquer que, au-delà d'une certaine distance fibre-réseau, le signal d'excitation injecté, et donc le signal d'émission mesuré, chute brutalement lorsque le spot ovoïdal se rapproche de la frontière avec le guide.

iv/ Les simulations ont également montré que, pour un angle d'incidence fixé, l'efficacité de diffraction tend à diminuer lorsque le nombre de pas illuminé augmente (non illustré ici), ce qui réduit l'intensité du signal injecté dans le guide. Les phénomènes décrits précédemment sont donc aussi à pondérer par ce nouvel aspect.

Même si l'analyse précédente ne peut prétendre être exhaustive, elle permet tout de même de justifier les tendances illustrées dans la figure IV. 10 et de tirer des conclusions sur les meilleures conditions de positionnement de la fibre d'excitation vs la largeur des guides. Ces conclusions seront mises à profit dans des études ultérieures.

3.3.2. Positionnement longitudinal

Une nouvelle étude a été réalisée avec notre architecture simplifiée, permettant d'estimer l'influence du positionnement longitudinal (dans l'axe des guides) de la fibre optique en liaison avec la taille du faisceau illuminant les guides et les réseaux, et ainsi d'optimiser un couplage efficace guide-réseau. Pour ce faire, le positionnement vertical de la fibre a été réglé à 50 μm de la surface de l'échantillon et celle-ci a été déplacée longitudinalement depuis la verticale vs un guide nu jusqu'à la verticale vs un guide totalement recouvert par un réseau. Ici encore, nous avons étudié des guides de largeur variable, entre 10 et 200 μm . Les conditions expérimentales sont schématisées dans la figure IV. 11 et les résultats par analyse d'image sont illustrés dans la figure IV. 12.

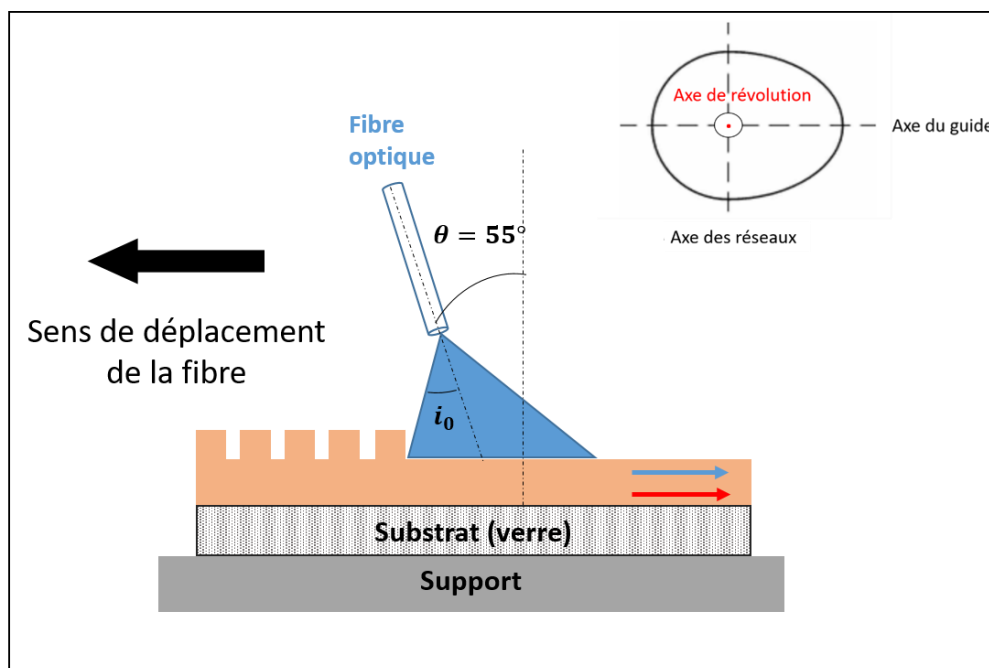


Figure IV. 11 : Schéma de principe de l'optimisation du positionnement longitudinal de la fibre et représentation en vue de dessus du spot ovoïdal illuminant le réseau et le guide.

D'après la figure IV. 12, on remarque ici encore que l'intensité de fluorescence augmente avec la largeur des guides. Pour chaque largeur, on distingue deux régimes en fonction du positionnement de la fibre.

- Un premier régime où l'intensité est très faible lorsque la fibre est initialement fixée à la frontière réseau-guide puis où elle augmente rapidement en décalant la fibre sur les réseaux pour atteindre son maximum avec un positionnement à environ 100 μm de la frontière avec le guide nu, quelle que soit la largeur de guide.
- Un second régime où l'intensité suit une décroissance de type exponentiel en éloignant encore plus la fibre de la frontière avec le guide nu.

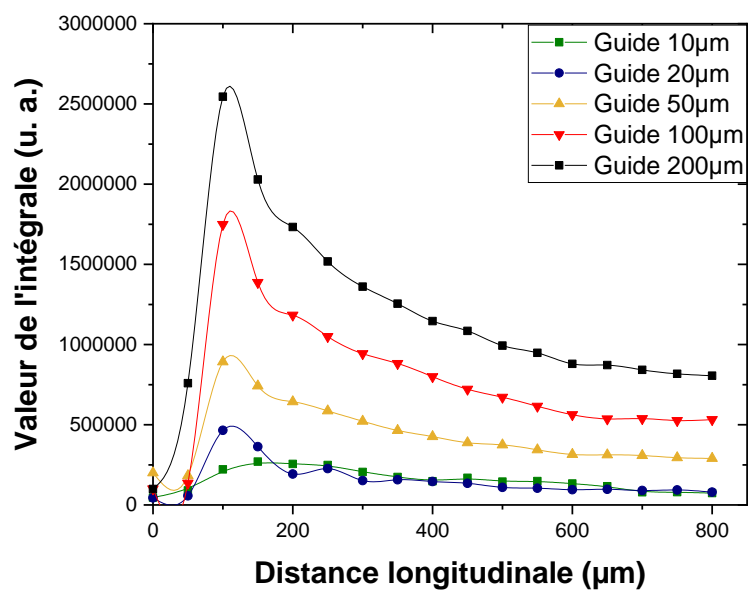


Figure IV. 12 : Influence du positionnement longitudinal de la fibre d'excitation sur l'intensité d'émission mesurée en sortie de guides de largeur variable. L'abscisse nulle correspond à la frontière entre le guide nu et le réseau de diffraction, et l'axe des abscisses illustre le déplacement longitudinal de la fibre vers la gauche à la verticale du réseau.

Ces résultats peuvent être analysés en nous appuyant sur les calculs détaillés en Annexe 3. Tant que le faisceau est situé à la verticale du guide nu, l'injection du signal d'excitation est peu efficace. En décalant la fibre vers la gauche, le faisceau ovoïde commence à illuminer le réseau, ce qui conduit comme expliqué précédemment à un couplage plus efficace dans le guide et à l'augmentation d'intensité du signal détecté. Il faut aussi tenir compte du fait que, en raison d'une incidence non verticale, l'axe de révolution du faisceau ovoïde est décalé en direction du guide nu par rapport à la position longitudinale de la fibre (figure IV. 11). Pour un positionnement vertical de la fibre de 50 μm , le calcul montre que ce décalage est de $\sim 71 \mu\text{m}$ et que le bord droit du faisceau ovoïde (en direction du guide nu) se situe à $\sim 93 \mu\text{m}$ de la frontière avec le réseau. En conséquence, l'optimum d'intensité détectée mesuré pour un décalage de la fibre de $\sim 100 \mu\text{m}$ vers la gauche vs la frontière réseau / guide nu correspond raisonnablement bien à des conditions où l'intégralité du faisceau ovoïde commence à

illuminer le réseau et favorise un couplage optimal avec le guide. Dans ce cas, l'intensité détectée est affectée uniquement par les pertes de propagation intrinsèques des signaux d'excitation et d'émission dans le guide. Dans le deuxième régime, pour un décalage supplémentaire de la fibre vers la gauche, celui-ci favorise un découplage des signaux d'excitation et d'émission vers les milieux extérieurs (air, substrat de verre) induit par la portion de réseau située entre le faisceau lumineux et la frontière réseau / guide nu, ce qui peut renforcer les pertes de propagation et conduit à une chute de type exponentiel de l'intensité détectée.

3.4. Comparaison avec une détection par photodiode

Les études précédentes réalisées à l'aide d'une caméra nous ont conduit à mettre en place des conditions expérimentales permettant d'optimiser l'efficacité de couplage de la lumière excitée à 450nm via les réseaux de diffraction dans l'axe de guide par la face avant de l'échantillon. Mais l'application envisagée dans ce travail supposant à terme l'intégration de notre architecture dans une cellule micro-fluidique, elle nécessite l'utilisation d'une photodiode comme outil de détection. De nouvelles études ont donc été réalisées en utilisant les conditions expérimentales suivantes : fibre positionnée à la verticale des réseaux avec un angle de 55° par rapport à la normale aux réseaux, une hauteur de 50 μm par rapport la surface de l'échantillon et une position longitudinale de 100 μm vs la frontière avec le guide nu, lequel présente de nouveau une largeur variable entre 10 et 200 μm et une longueur de 2 mm. A des fins de comparaison, les mesures ont cette fois-ci étaient effectuées à la fois à l'aide d'une caméra et en utilisant une photodiode (Hamamatsu S2281). Dans ce deuxième cas, nous avons utilisé un amplificateur avec un gain de 10^9 V/A (« fabrication maison ») et un multimètre numérique. Le laser d'excitation à 450 nm était éteint entre chaque mesure, et celles-ci étaient effectuées 3 s après avoir allumé le laser. Une légère diminution du signal (quelques pourcents) était visible lors de ce temps d'attente. L'intensité du courant dans le laser a quant à elle de nouveau été gardée constante à 60 mA pour les deux types de mesures. L'utilisation d'une photodiode avec une grande surface permet de bénéficier d'une certaine tolérance sur les alignements, mais elle rend la mesure plus délicate et nécessite de travailler le plus que possible dans l'obscurité. Lors des mesures avec la photodiode, toutes les lumières et les écrans présents dans la salle ont donc été éteints. Dans ces conditions, le signal à la sortie de l'amplificateur était de 3,3 mV en l'absence d'illumination des guides.

La figure IV. 13 illustre des mesures réalisées pour les deux types de détection (caméra et photodiode). On observe de nouveau une augmentation progressive d'intensité en augmentant la largeur des guides, jusqu'à arriver à une saturation au-delà d'une largeur de 100-200 μm , et les tendances sont tout à fait similaires pour les deux types de détection. Ceci illustre la reproductibilité des mesures et la possibilité d'extrapoler les résultats antérieurs obtenus avec une caméra à une détection par photodiode. Plus globalement, toutes ces mesures démontrent que le signal d'excitation a bien été couplé dans le guide canal via les réseaux de diffraction et que le signal d'émission se propage bien dans le cœur du guide.

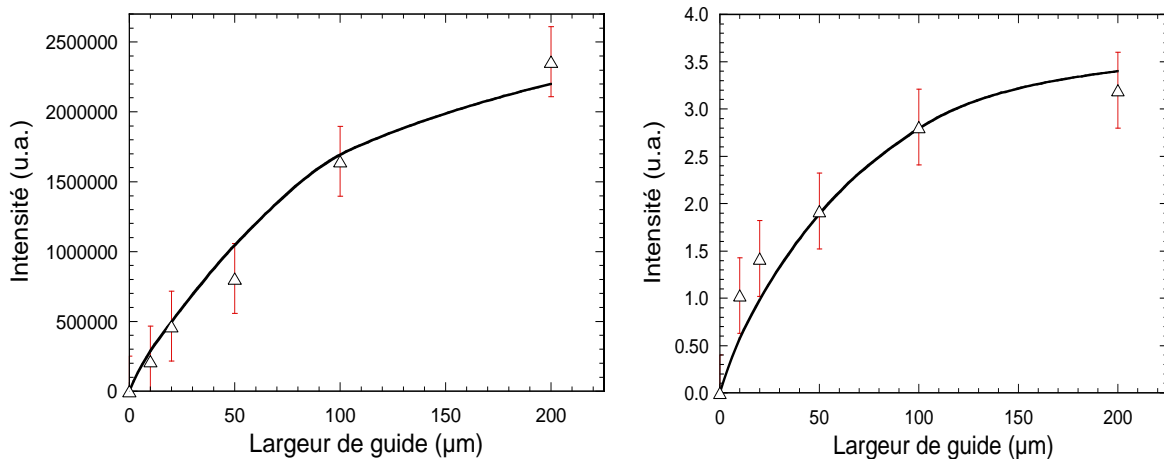


Figure IV. 13 : Mesures d'intensité de fluorescence en utilisant une caméra (gauche) et une photodiode (droite).

En ce qui concerne la largeur des guides, plusieurs hypothèses peuvent finalement être envisagées pour analyser leur influence sur l'intensité détectée. Tout d'abord, le calcul montre que, pour un positionnement vertical de la fibre à une hauteur maximale de 130-170 μm (valeur seuil au-delà de laquelle l'intensité détectée chute d'après la figure IV. 9), la valeur du petit axe du faisceau ovoïde est au maximum de $\sim 40 \pm 5 \mu\text{m}$ (figure IV.14). Ceci signifie que, au-delà de cette valeur, la largeur de guide ne peut pas intrinsèquement impacter la quantité de luminophores excités. Ce constat est cependant à pondérer en tenant compte de la diffraction induite par le réseau. Dans le petit axe du faisceau ovoïde, le signal attaque le réseau parallèlement aux motifs diffractant et il n'y a donc pas de diffraction, donc pas de couplage avec le guide. Dans le grand axe, le signal attaque le réseau perpendiculairement aux motifs diffractants, ce qui favorise le couplage et la propagation lumineuse dans le cœur du guide. Plus généralement, dans tout le pourtour du faisceau ovoïde, le signal attaque le réseau selon différentes directions comprises entre 0 et 360° dans le plan du guide. Il est probable que, pour certaines de ces directions, le réseau favorise également une diffraction du signal d'excitation dans la largeur du guide puis un couplage dans le guide. Ce phénomène conduirait donc à un nombre croissant de luminophores excités lorsque la largeur de guide augmente, ceci jusqu'à une largeur seuil de l'ordre de 200 μm, et donc à une augmentation de l'intensité détectée avec une largeur croissante.

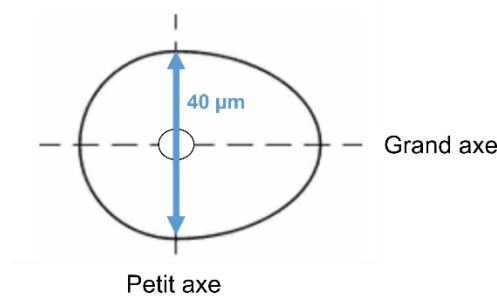


Figure IV. 14 : Représentation schématique des deux axes du faisceau ovoïde illuminant les réseaux et le guide.

Par ailleurs, dans cette description, le guide va propager à la fois les signaux d'excitation et d'émission de fluorescence. Les longueurs d'onde des deux signaux (450 et 620 nm) étant extrêmement faibles par rapport à la largeur des guides étudiés (entre 10 et 200 μm), ceux-ci sont nécessairement multimodes dans leur largeur à ces deux longueurs d'onde. Lorsque cette largeur augmente, le nombre de modes guidés est donc censé augmenter, ce qui peut aussi expliquer que l'intensité de fluorescence détectée en sortie de guide augmente avec la largeur des guides. On peut également supposer que les pertes par propagation dans le guide aux deux longueurs d'onde diminuent lorsque la largeur de guide augmente. A ce stade, l'influence de la largeur de guide semble donc conditionnée par la conjonction complexe de différents phénomènes optiques. Mais nos études démontrent définitivement l'intérêt de travailler avec des guides larges, et leur largeur sera donc dorénavant fixée à 200 μm dans ce qui suit.

4. Mesures de fluorescence en régime guidé avec excitation en face arrière

Jusqu'à présent, les mesures ont porté sur une excitation et une détection à partir de la face avant de l'échantillon (la face recouverte par l'architecture fluorescente). Ces mesures constituent un travail préliminaire essentiel qui a permis d'analyser et de décrire les phénomènes mis en cause dans le couplage réseau / guide et la propagation du signal d'émission dans le guide en vue d'optimiser le signal détecté en bout de guide. Cette configuration de détection n'est toutefois pas envisageable dans une configuration où l'architecture fluorescente serait intégrée dans une cellule micro-fluidique et recouverte d'un liquide. C'est la raison pour laquelle il est dorénavant nécessaire d'extrapoler les études précédentes à une configuration où le signal d'excitation serait injecté via la face arrière du substrat de verre, comme illustré dans la figure IV. 15. Cette nouvelle configuration est étudiée dans ce paragraphe, toujours dans le cas d'une architecture simplifiée où les réseaux sont gravés uniquement sur une extrémité des guides. A ce stade, ces mesures préliminaires ont été faites à l'air sans intégrer l'architecture dans une cellule micro-fluidique. Pour ces essais, la largeur de guide et la distance verticale fibre-verre ont été fixées respectivement à 200 μm et 30 μm et nous avons étudié l'influence de l'incidence angulaire et du positionnement longitudinal de la fibre. Ces deux paramètres, associés à la réfraction aux interfaces air-verre et verre-guide et par le trajet du signal d'excitation dans l'épaisseur du substrat de verre en incidence non verticale, sont en effet susceptibles d'influencer fortement le couplage du signal dans le guide en face avant et le signal détecté en sortie de guide.

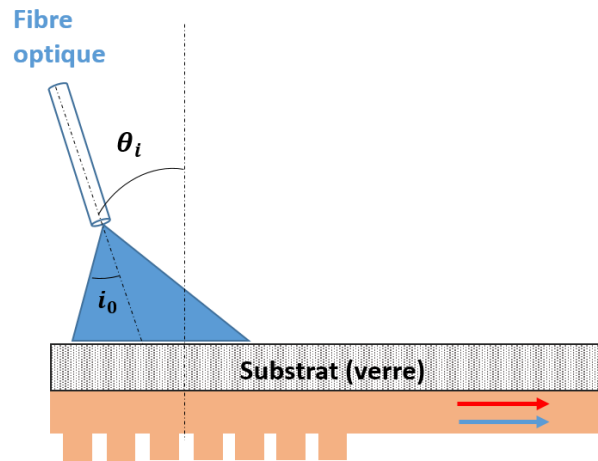


Figure IV. 15 : Représentation schématique en coupe de la nouvelle configuration de couplage de la lumière dans le cœur d'un guide canal.

Par ailleurs, dans cette nouvelle configuration, un support de verre a été inséré entre l'échantillon et la base métallique du banc de mesure. Ceci permet d'isoler l'architecture guidante du support métallique et ainsi de s'affranchir d'éventuelles interactions optiques avec ce support qui pourraient modifier le couplage et la propagation lumineuse (dans la configuration précédente, ces interactions n'existaient probablement pas puisque le substrat de verre servait à isoler optiquement l'architecture guidante du support métallique). Il faut noter que, par rapport à une excitation en face avant, cette précaution ne modifie pas le milieu en contact avec le réseau et le guide puisque, l'échantillon étant simplement posé sur le support de verre, il existe nécessairement un film d'air de plusieurs microns d'épaisseur à l'interface échantillon-support. La figure IV. 16 illustre les mesures réalisées pour différentes incidences du signal d'excitation (55° , 70° , 80° et 85° vs la normale) en balayant longitudinalement la fibre excitatrice à la verticale du guide selon le protocole déjà illustré dans la figure IV. 11.

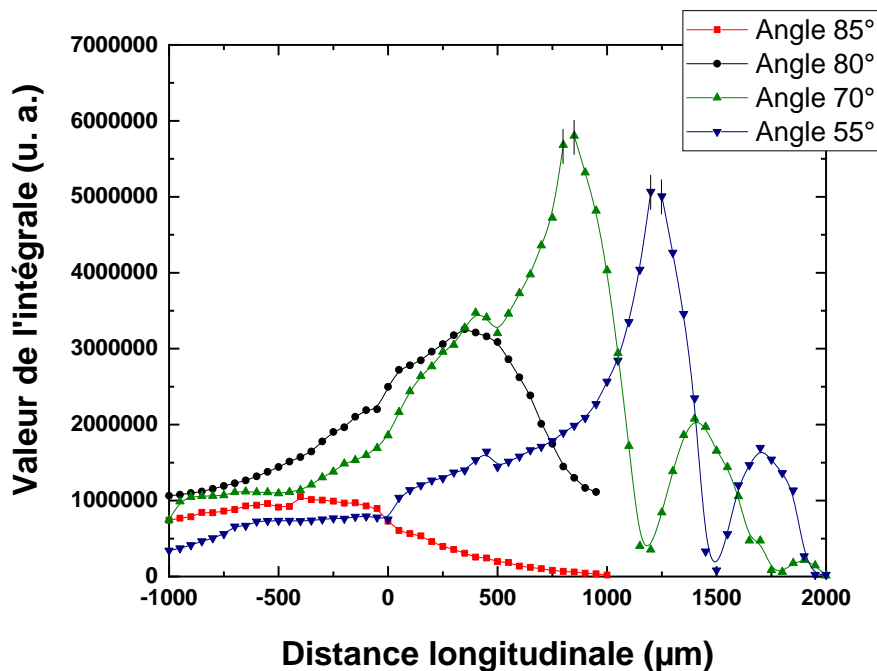


Figure IV. 16 : Balayage longitudinal de la fibre de part et d'autre de la frontière réseau / guide nu pour différentes incidences lumineuses sur le substrat de verre : l'axe des abscisses illustre un déplacement de la fibre depuis la verticale du réseau (abscisses négatives) jusqu'à la verticale du guide nu (abscisses positives), et l'abscisse nulle correspond à la frontière entre le réseau et le guide nu.

Pour une incidence de 85°, on observe des variations de faible amplitude et une intensité minimale quelle que soit la position de la fibre. Ceci suppose probablement que, pour cette incidence trop rasante, le signal d'excitation est faiblement injecté dans l'épaisseur du substrat de verre. Pour les trois autres incidences considérées, l'intensité détectée suit une croissance de type exponentiel et atteint un maximum marqué lorsqu'on déplace la fibre en direction de la sortie de guide. L'intensité maximale augmente fortement lorsque on passe d'une incidence de 80° à une incidence de 70° et 55°, et le pic d'intensité maximale tend à s'amincir continuellement lorsque l'incidence décroît de 80° à 55°, i.e. lorsqu'on s'éloigne d'une incidence rasante. Par ailleurs, pour ces trois incidences, le maximum d'intensité est observé pour un positionnement de la fibre à la verticale du guide nu et s'éloignant d'autant plus de la frontière avec le réseau, i.e. se rapprochant d'autant plus de la sortie du guide, que l'incidence décroît. Il faut aussi noter qu'il n'a pas été possible de quantifier précisément l'intensité maximale pour des incidences de 55° et 70° car, dans les conditions expérimentales adoptées, le signal maximum tend à saturer pour ces deux incidences respectivement pour un positionnement de la fibre à 1150 et 850 µm vs la frontière avec le réseau. On note enfin pour ces deux incidences que, à droite du maximum, la chute d'intensité est modulée par des oscillations très marquées lorsqu'on continue de déplacer la fibre en direction de la sortie de guide.

Afin d'analyser les mesures, il est nécessaire ici encore de prendre en compte l'influence du faisceau ovoïde illuminant la face active de l'échantillon. Cette analyse a été faite pour une incidence de la fibre de 55°, 70° et 80°, l'incidence de 85° ne présentant pas d'intérêt. Lors de la propagation du signal d'excitation en incidence non verticale à travers le système air/verre, deux modifications du

faisceau ovoïde sont à considérer : i/ le décalage de son axe de révolution en direction de la sortie du guide et ii/ l'accroissement de sa longueur, i.e. ses dimensions dans l'axe du guide de part et d'autre de son axe de révolution. Le tableau IV. 1 résume ces données (dont le calcul est détaillé en annexe 4) pour le maximum d'intensité détectée aux trois incidences retenues, avec une hauteur de la fibre de 30 μm et une épaisseur du substrat de verre de 1 mm.

Tableau IV. 1 : Influence du positionnement de la fibre en face arrière pour trois angles d'incidence en prenant en compte la forme du faisceau lumineux ovoïde.

Fibre en face arrière	Incidence	55°	70°	80°
	Position vs frontière réseau/guide	1150 μm	850 μm	400 μm
Faisceau ovoïde en face avant	Position de l'axe de révolution vs frontière	1975 μm	1900 μm	1610 μm
	Dimensions dans l'axe du guide*	-98 μm / +102 μm	-112 μm / +120 μm	-108 μm / +440 μm

* Ces dimensions sont données par rapport à l'axe de révolution du faisceau ovoïde.

Pour des incidences de 55, 70 et 80°, ce tableau montre que, après transmission à travers le système air/verre/guide, l'axe du faisceau ovoïde est respectivement décalé d'environ 825, 1050 et 1210 μm vers la sortie du guide par rapport au positionnement de la fibre. En positionnant la fibre à la verticale du réseau à environ 1000 μm de la frontière avec le guide nu, et en considérant la dimension axiale du faisceau ovoïde déduite du tableau IV. 1, le faisceau doit donc illuminer en partie voire intégralement le réseau d'entrée. Or, contrairement à ce qui était le cas pour une excitation en face avant, on ne note aucun maximum d'intensité lorsque le signal d'excitation illumine le réseau. Les nouvelles mesures ne procurent donc aucune évidence que, en excitant en face arrière, il y a bien eu couplage lumineux entre le réseau et le guide. Dans ce cas, comme discuté précédemment, il n'y a pas de couplage et de propagation guidée du signal d'excitation, et seule la fraction de fluorophores située à la verticale du faisceau ovoïde peut être excitée. Le signal d'émission est ensuite propagé dans le guide et collecté sur la face de sortie. Dans cette description, les pertes par propagation du signal d'émission sont également à considérer, et la réduction de ces pertes peut expliquer l'augmentation de type exponentiel de l'intensité détectée lorsque on se rapproche de la sortie de guide, ceci jusqu'à atteindre un maximum d'intensité. Ce maximum est alors observé lorsque la fibre est positionnée à la verticale du guide nu et que le couplage du signal d'excitation via le réseau sur la face avant ne peut donc pas être impliqué.

Le tableau IV. 1 montre également que, pour les maxima d'intensité détectée, le bord droit du faisceau ovoïde atteignant la face active déborde de l'extrémité du guide, respectivement de ~80, 20 et 50 μm pour des incidences de 55, 70 et 80°. Cette observation est à pondérer en partie par une certaine erreur expérimentale, par exemple la précision sur l'incidence de la fibre ou encore sur la découpe du guide de 2 mm. On peut donc conclure en première approximation que le maximum d'intensité observé pour les trois incidences correspond à un compromis entre deux régimes : i/ un

premier régime où les pertes de propagation du signal d'émission dans le guide diminuent quand la fibre se rapproche de la face de sortie, se traduisant par une augmentation de l'intensité détectée, et ii/ un deuxième régime où le faisceau ovoïde sort progressivement du guide, se traduisant par une décroissance de l'intensité détectée en raison d'une quantité réduite de fluorophores excités. Par ailleurs, le signal d'émission se propageant dans le guide est susceptible d'être en partie réfléchi sur la face de sortie et de se contre-propager dans le guide. Les signaux propagés et contre-propagés peuvent donc interférer optiquement. Des interférences constructives et destructives se traduiraient alors par des extrema locaux d'intensité expliquant les oscillations observées lorsque l'intensité détectée commence à chuter quand on se rapproche de l'extrémité du guide. Les minima sont en particulier susceptibles de tronquer la partie droite du pic d'intensité qui devrait donc se situer encore plus proche de l'extrémité du guide que ce qu'on déduit du tableau IV. 1.

Ces études ont permis d'analyser les phénomènes de couplage et de propagation lumineuse dans une configuration avec excitation en face arrière. Pour des raisons incompréhensibles à ce stade, et contrairement à ce qui était observé dans une configuration face avant, les conditions testées n'ont pas permis de mettre en évidence un couplage du signal d'excitation par les réseaux dans une configuration face arrière. Les mesures montrent toutefois qu'une fraction de fluorophores peut-être excitée dans le guide, ce qui permet bien de propager le signal d'émission dans le cœur du guide et de le détecter par des mesures en sortie de guide. Les conditions de couplage du signal d'excitation et de propagation des signaux d'excitation et d'émission seront reprises plus en détails dans le chapitre suivant.

5. Conclusion

Dans ce travail, des mesures de fluorescences ont été réalisées pour étudier l'influence du positionnement spatial entre la fibre d'excitation et les réseaux sur l'intensité d'émission mesurée en sortie de guides de largeur variable, ceci en se basant sur des simulations optiques et des calculs mathématiques simples. Sur la base de ces études, nous avons pu définir les meilleures conditions d'injection et de propagation lumineuse dans l'axe du guide canal. Ainsi, les travaux effectués par traitement d'image ou photodiode ont démontré l'intérêt et l'utilité d'utiliser des réseaux de diffraction pour travailler dans un régime où l'intensité détectée est la plus élevée. Les résultats mettent aussi en évidence la bonne concordance entre les études expérimentales et les simulations optiques. Ils ont montré que les simulations fournissent des informations utiles pour guider les optimisations expérimentales, ce qui a permis d'analyser et de décrire les phénomènes mis en cause dans le couplage réseau / guide et la propagation du signal d'émission dans le guide en vue d'optimiser le signal détecté en bout de guide. Les résultats ont ensuite conduit à définir des premières conditions adaptées à de futures mesures en cellule micro-fluidique, ceci en excitant notre architecture dans une configuration face arrière et en mesurant le signal de fluorescence avec une photodiode. Toutefois, à partir des tendances observées dans cette configuration, il est difficile de tirer des conclusions précises sur le couplage du signal d'excitation dans le guide. C'est la raison pour laquelle il est dorénavant nécessaire d'extrapoler les études précédentes à une configuration complète où le signal d'excitation serait de nouveau injecté via un réseau par la face arrière du substrat de verre et où le signal d'émission se propageant sur la face avant serait extrait du guide par un deuxième réseau de diffraction pour être

Chap. IV Evaluations d'une première architecture guide –réseau simplifiée

défecté par la face arrière. Des nouvelles études portant sur cet objectif sont présentées dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] A. Demeter-Finzi et S. Ruschin, « Back-reflecting interferometric sensor based on a single grating on a planar waveguide », *J. Opt.*, vol. 18, n° 1, p. 015801, janv. 2016, doi: 10.1088/2040-8978/18/1/015801.
- [2] M. Bonnel, I. Marzouk, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci, et M. Langlet, « Setting Up and Assessing a New Micro-Structured Waveguiding Fluorescent Architecture on Glass Entirely Elaborated by Sol–Gel Processing », *Materials*, vol. 15, n° 3, p. 979, janv. 2022, doi: 10.3390/ma15030979.
- [3] P. Hartmann, M. J. P. Leiner, et P. Kohlbacher, « Photobleaching of a ruthenium complex in polymers used for oxygen optodes and its inhibition by singlet oxygen quenchers », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 51, n° 1-3, p. 196-202, août 1998, doi: 10.1016/S0925-4005(98)00188-9.
- [4] P. Hartmann, « Photochemically Induced Energy-Transfer Effects on the Decay Times of Ruthenium Complexes in Polymers », *Anal. Chem.*, vol. 72, n° 13, p. 2828-2834, juill. 2000, doi: 10.1021/ac9914723.
- [5] Z. J. Fuller, W. D. Bare, K. A. Kneas, W.-Y. Xu, J. N. Demas, et B. A. DeGraff, « Photostability of Luminescent Ruthenium(II) Complexes in Polymers and in Solution », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 11, p. 2670-2677, juin 2003, doi: 10.1021/ac0261707.

Chapitre V : Etude d'une architecture avec des réseaux de diffraction en entrée et en sortie de guide

1. Gravure des réseaux en entrée et en sortie du guide.....	96
1.1. Etudes préliminaires.....	96
1.2. Design d'un nouveau masque de photolithographie.....	99
2. Adaptation du banc optique.....	100
3. Injection / extraction du signal à partir de la face arrière.....	101
3.1. Mesures de fluorescence avec positionnement variable de la fibre optique.....	102
3.2. Mesures de fluorescence avec positionnement fixé de la fibre optique.....	106
4. Installation d'un nouveau banc optique au LMGP.....	108
5. Conclusion.....	110
Bibliographie.....	111

L'application envisagée dans ce travail vise à utiliser notre architecture guidante comme détecteur d'oxygène dissous en milieu liquide. Il est donc important de l'intégrer dans un système micro-fluidique permettant de faire circuler un fluide directement mis en contact avec la partie sensible du capteur. Toutefois, la configuration étudiée jusqu'à présent n'est pas adaptée pour ces mesures. Pour ce faire, nous devons exploiter une architecture où le guide canal sera muni de réseaux en entrée et en sortie pour respectivement injecter le signal d'excitation et extraire le signal d'émission de fluorescence. En nous basant sur un protocole expérimental que nous jugeons dorénavant bien maîtrisé, nous nous sommes donc intéressés à l'élaboration de ce type d'architecture.

1. Gravure des réseaux en entrée et en sortie du guide

1.1. Etudes préliminaires

L'étude des réseaux de diffraction gravés seulement en entrée de guides a permis de mettre en place une stratégie de structuration pour développer l'architecture finale, en nous basant sur un protocole expérimental détaillé dans le chapitre III. Nous allons maintenant évaluer une architecture complète comprenant des réseaux en entrée et sortie de guides et servant à injecter et extraire les signaux d'excitation et d'émission de fluorescence dans et en dehors des guides. Pour ce faire, nous avons tout d'abord étudié la possibilité de graver des réseaux présentant une largeur / période de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$ à la surface des guides en utilisant un deuxième masque au chrome disponible au LMGP et illustré dans la figure V. 1. Le design de ce masque n'est pas encore adapté à l'application que nous visons, mais il nous a permis de réaliser des tests préliminaires. Dans un premier temps, le masque a été utilisé pour graver des guides canaux de largeur comprise entre 10 et 500 μm sur une longueur de 2,5 cm puis de graver des réseaux sur toute la longueur des guides. L'échantillon est tout d'abord positionné sous la partie haute du masque pour graver les guides puis, après développement de ces derniers, il est positionné sous la partie basse du masque pour graver les réseaux avant un nouveau développement.

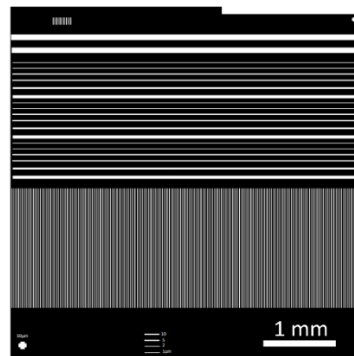


Figure V. 1 : Illustration du deuxième masque au chrome utilisé.

Les premières études ont montré qu'il n'était pas possible d'obtenir des réseaux homogènes sur toute la surface des échantillons. La figure V. 2(a) illustre un premier exemple des réseaux de diffraction gravés sur toute la longueur des guides. La présence des réseaux est visible à l'œil nu grâce à l'observation des effets de diffraction accompagnant la formation des motifs. On peut remarquer que la conformité de la gravure est très aléatoire puisque certaines zones ne diffractent pas à l'échelle macroscopique. Ces observations ont été attribuées à des effets de moirage bien connus, i.e. des effets d'interférence optique entre différents motifs périodiques. Ce phénomène de moiré est bien décrit dans la littérature et résulte de structures périodiques superposées et présentant une légère différence d'orientation dans le plan [1-3]. Dans nos conditions, ces effets découlent probablement d'interférences entre les réseaux périodiques du masque et les guides canaux gravés préalablement et qui présentent une certaine périodicité selon le design du masque utilisé. Ces interférences perturbent l'insolation à longue distance et la formation finale des réseaux. Ainsi, de nouveaux tests ont été effectués en positionnant l'échantillon ($2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$) sous différentes zones du masque ($10 \times 10 \text{ cm}^2$) lors de l'étape d'insolation. Nous avons ainsi réussi à localiser une zone du masque permettant d'obtenir des réseaux uniformes sur quasiment l'intégralité de l'échantillon, comme illustré sur la figure V. 2(b), et cette procédure a conduit à une gravure conforme et reproductible des réseaux sur les guides, répondant ainsi à nos objectifs.

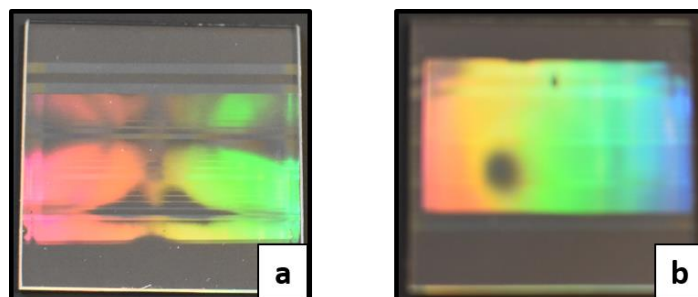


Figure V. 2 : Gravure des réseaux de diffraction sur l'ensemble des guides selon deux positions différentes de l'échantillon sous le masque.

Ces nouveaux tests montrent donc qu'il est possible d'extrapoler notre protocole à des réseaux gravés sur une grande longueur de guide et donc d'envisager l'élaboration de guides munis de réseaux en entrée et en sortie avec la possibilité de faire varier l'espacement entre ces réseaux, i.e. le dégagement de guides nus de longueur variable, en utilisant des caches adaptés. Ceci est illustré dans la figure V. 3 pour des réseaux gravés sur une zone d'environ 2 x 1,2 cm² en utilisant plusieurs caches.

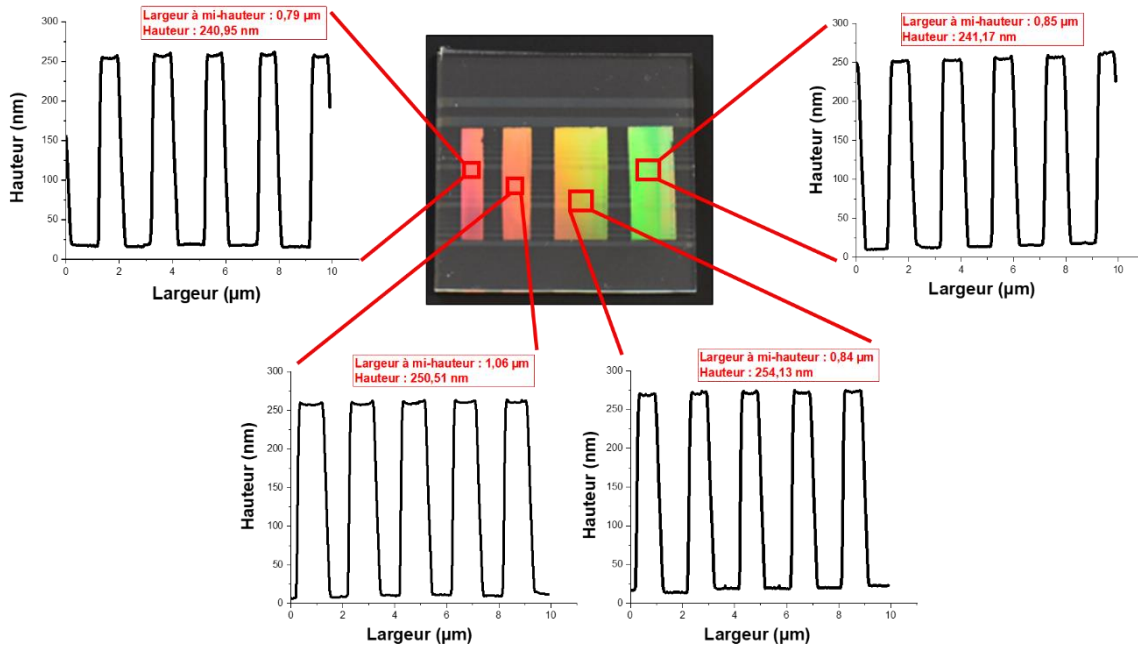


Figure V. 3 : Image macroscopique illustrant l'uniformité de diffraction de réseaux de longueur et espacement variable gravés sur une distance d'environ 2 cm, et profils AFM correspondants.

L'image macroscopique de cette figure illustre quatre rectangles de longueurs et espacements variables présentant des effets de diffraction très uniformes. Ces rectangles sont séparés par des zones ne donnant aucun effet de diffraction, illustrant la présence des guides nus entre chaque zone munie de réseaux. Les profils AFM associés aux quatre rectangles diffractants illustrent quant à eux des réseaux reproductibles et conformes. Rappelons que, comme expliqué au chapitre III, la gravure des réseaux est dite conforme si ceux-ci respectent la largeur et la périodicité du masque ainsi qu'une hauteur similaire à celle de la couche mince déposée initialement. Pour les quatre rectangles, on observe ainsi des réseaux reproduisant bien la largeur et périodicité des motifs du masque et présentant une hauteur reproductible d'environ 250 nm, comme cela avait été obtenu avec le masque précédent mais sur des zones de beaucoup plus faible dimension. Ces résultats démontrent donc une nouvelle fois la maîtrise du protocole d'élaboration et ils indiquent la possibilité d'élaborer des architectures à deux réseaux compatibles avec des mesures en cellule micro-fluidique, fournissant donc une première preuve de faisabilité de notre architecture finale.

1.2. Design d'un nouveau masque de photolithographie

Même si l'idée d'insérer des caches sur le masque a permis de valider la possibilité de graver notre architecture finale, la distance entre les réseaux d'entrée et de sortie reste approximative et la frontière entre les réseaux et les guides nus présente certaines hétérogénéités nuisibles au couplage lumineux dans les guides, ce qui est dû à l'utilisation des caches. C'est la raison pour laquelle nous avons décidé de concevoir et exploiter un nouveau masque tel qu'illustré dans la figure V. 4. Le masque a été conçu à l'aide du logiciel Klayout avec une série de guides de $200\ \mu\text{m}$ de large séparés par des bandes chromées de $500\ \mu\text{m}$ de large. Cette largeur de guide a été sélectionnée car elle est apparue optimale lors des études présentées dans le chapitre précédent. Le masque permet par ailleurs de graver des réseaux sur des zones de $5 \times 5\ \text{mm}^2$ séparées de $2\ \text{mm}$, i.e. graver des réseaux en entrée et sortie de guides de $2\ \text{mm}$ de long et donc utiliser une longueur de guide nu identique à celle étudiée au chapitre précédent.

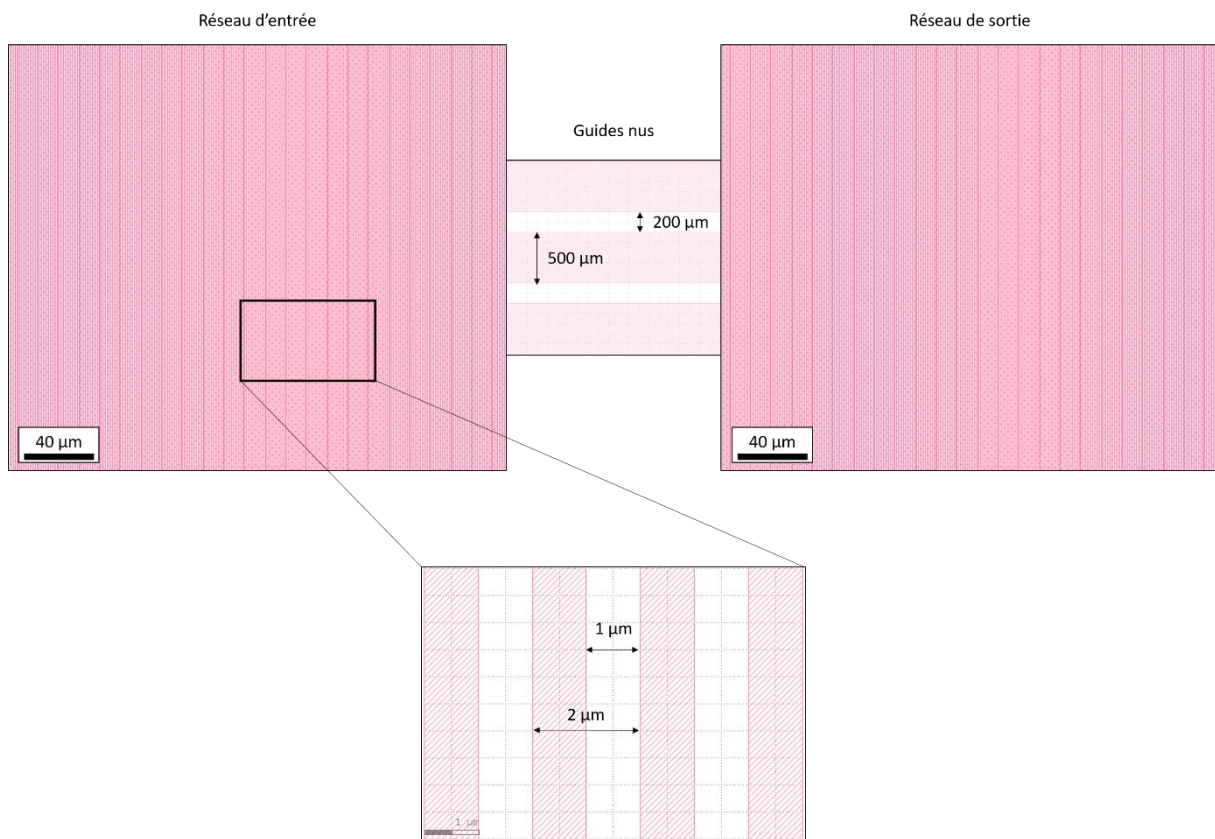


Figure V. 4 : Représentation schématique du nouveau masque conçu à l'aide du logiciel Klayout et conduisant à des réseaux présentant une largeur / périodicité de $1\ \mu\text{m} / 2\ \mu\text{m}$ gravés en entrée et sortie de guides avec un espacement de $2\ \text{mm}$.

L'architecture obtenue avec ce masque est illustrée sur la figure V. 5. La photographie de l'échantillon montre une bonne uniformité des effets de diffraction. La gravure des motifs est quant à elle conforme aux études précédentes. On retrouve ainsi une hauteur des réseaux d'environ $250\ \text{nm}$ et leur largeur à mi-hauteur est d'environ $1\ \mu\text{m}$. Ces résultats valident donc définitivement notre protocole d'élaboration et l'exploitation de notre nouveau masque.

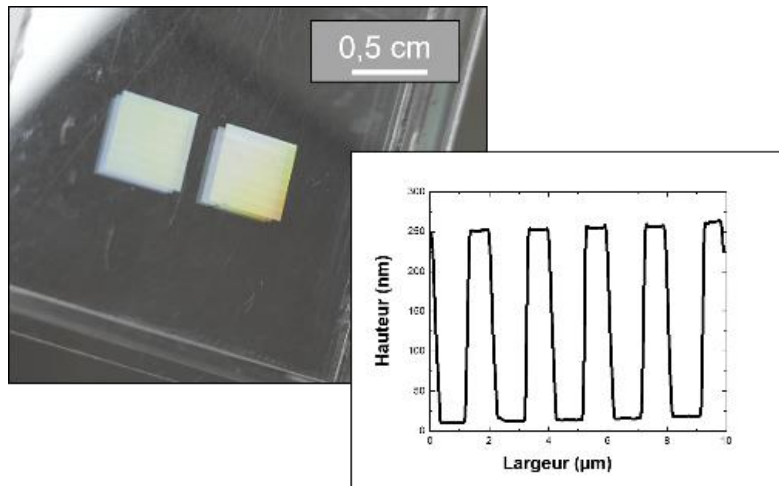


Figure V. 5 : Illustration de l'architecture élaborée avec le nouveau masque.

2. Adaptation du banc optique

Après avoir étudié la gravure des différentes composantes de notre architecture en utilisant un nouveau masque, nous avons ensuite extrapolé les résultats à de nouvelles mesures de fluorescence présentées par la suite. Le banc optique utilisé jusqu'à présent (cf chapitre IV) n'était toutefois pas adapté à des mesures de fluorescence utilisant une architecture à double réseau avec une injection du signal d'excitation et une détection du signal d'émission à partir de sa face arrière, configuration nécessitée par une future extrapolation à des mesures de fluorescence en cellule micro-fluidique. Le banc de mesure et sa mise en œuvre ont donc été adaptés comme illustré dans la figure V. 6. Ici, la fibre excitatrice est positionnée au-dessus du réseau d'entrée à $30\ \mu\text{m}$ de hauteur vs la face arrière de l'échantillon et une photodiode, positionnée à la verticale du réseau de sortie, a été utilisée pour collecter le signal d'émission extrait en face arrière du substrat. Comme dans le chapitre IV. concernant une architecture simple réseau, pour ces mesures avec excitation/émission à partir de la face arrière de l'architecture à double réseaux, l'échantillon était positionné sur un support en verre isolant optiquement l'architecture du porte-échantillon métallique. De même, un filtre passe-bas a été utilisé, mais cette fois-ci avec une longueur d'onde de coupure de 550 nm permettant de ne détecter que le signal d'émission en s'affranchissant non seulement du signal d'excitation mais aussi de celui émis par la fibre excitatrice. En effet, nous avons remarqué que la fibre fluoresçait dans le vert sous excitation bleue, et cette émission peut perturber le signal collecté [4].

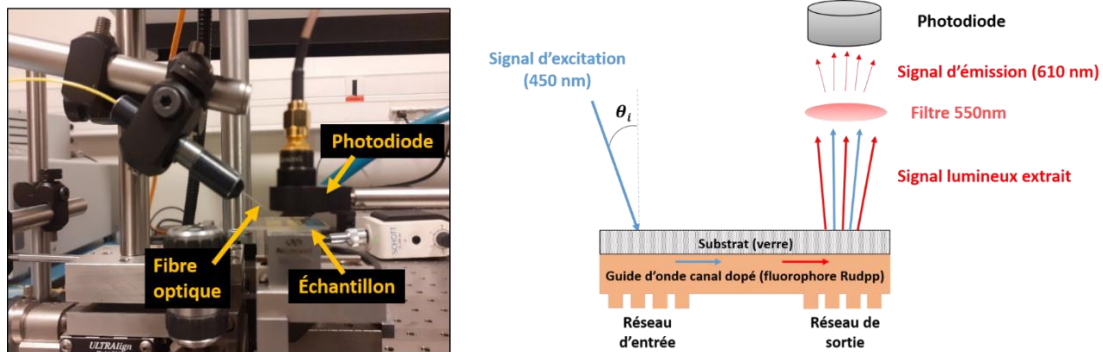


Figure V. 6 : Photographie (gauche) et principe de fonctionnement (droite) du nouveau dispositif de mesure.

3. Injection / extraction du signal à partir de la face arrière

Dans une configuration où l'injection et l'extraction des signaux lumineux s'opèrent par la face avant, donc à l'interface air-réseau, la simulation montre que l'injection la plus efficace du signal d'excitation (à 460 nm) se fait selon un angle de 55° (annexe 2, figure du haut), et l'extraction du signal d'émission (à 610 nm) dans l'air par le réseau est possible selon différents angles, en particulier à 44°, 21°, et 2° correspondant respectivement à des ordres de découplage avec le guide $q = 3, 4,$ et 5 (annexe 2, figure du bas). L'extrapolation à une configuration inverse, où l'injection du signal d'excitation s'opère à partir de la face arrière de l'échantillon et l'extraction du signal d'émission vers l'air procède par transmission à travers le guide et le verre, ne devrait pas nécessairement modifier l'angle d'injection du signal d'excitation et les angles d'extraction des modes découplés puisque, en l'absence de contact forcé, il existe nécessairement un film d'air entre la face avant de l'architecture et le support en verre positionné entre celle-ci et le porte échantillon métallique. Le système optique (interfaces air-réseau-guide-verre ou verre-guide-réseau-air) devrait donc être globalement le même pour les deux configurations. Ceci est illustré sur la figure V. 7 où un signal émettant à la longueur d'onde de 635 nm (donc proche de la longueur d'onde d'émission) a été injecté dans le réseau d'entrée, avec une incidence fixée à 55°, puis est propagé dans le cœur d'un guide de 200 μm de large. On observe clairement le signal extrait à la verticale du réseau de sortie dans les deux configurations étudiées, i.e. une injection en face avant ou en face arrière. Cette observation est confortée par différents travaux publiés montrant que le couplage/découplage de la lumière est réciproque [5-7], i.e. la lumière couplée par les réseaux d'entrée sera de nouveau découplée par les réseaux de sortie.

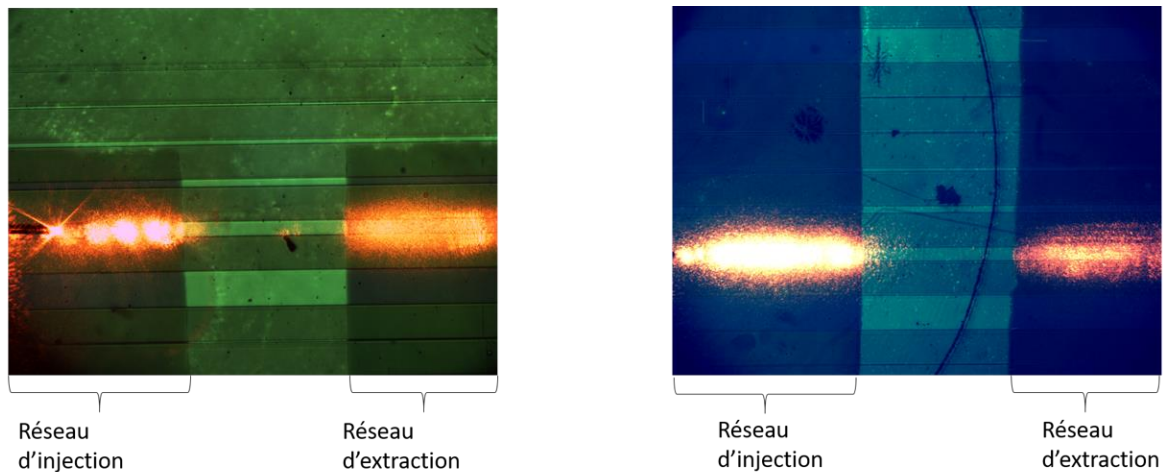


Figure V. 7 : Injection en face avant (gauche) et face arrière (droite)

Par ailleurs, les mesures de fluorescence en milieu aqueux visées ultérieurement nécessitent l'intégration de notre architecture dans une cellule micro-fluidique. Dans ce cas, la face avant sera mise en contact avec de l'eau ($n = 1,33$) et non pas de l'air ($n = 1$). La différence d'indice de réfraction entre les deux milieux peut éventuellement modifier les angles d'extraction des modes couplés ($q = 3, 4$ et 5) à 610 nm . Mais dans tous les cas, ces premières considérations montrent que, en prévoyant une surface de détection suffisamment large et/ou une distance entre la face arrière du verre et la photodiode suffisamment faible, il doit être possible de détecter simultanément les modes découplés en positionnant le photodétecteur perpendiculairement à l'échantillon. C'est ce que nous avons testé par la suite en utilisant le dispositif de mesure illustré dans la figure V. 6.

3.1. Mesures de fluorescence avec positionnement variable de la fibre optique

Des nouvelles mesures de fluorescence ont donc été effectuées, dans la configuration décrite dans le paragraphe précédent, en déplaçant longitudinalement la fibre d'excitation au-dessus de l'échantillon depuis le réseau d'extraction jusqu'au réseau d'injection (figure V. 8). La position de référence (0) correspond à un positionnement de la fibre à la limite verticale entre la fin du réseau d'injection et la zone sans réseau (voir figure V. 9). Les mesures ont été effectuées avec un pas de $50 \mu\text{m}$ et une durée d'exposition de ~ 10 secondes pour chaque point de mesure. Trois angles d'incidence ($55^\circ, 70^\circ$ et 80°) ont été étudiés en fixant la distance verticale fibre-échantillon à $30 \mu\text{m}$.

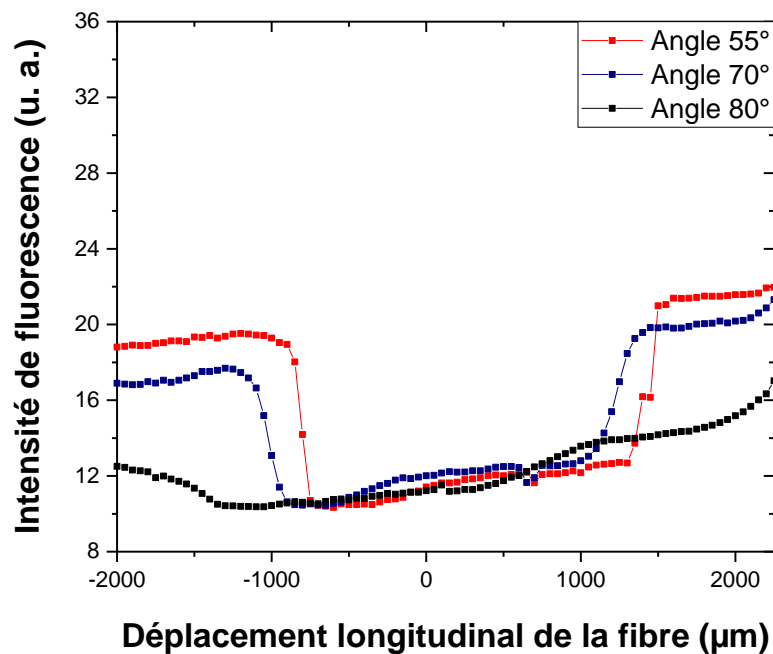


Figure V. 8 : Influence de l'incidence angulaire sur l'intensité de fluorescence en fonction du déplacement longitudinal de la fibre. L'abscisse nulle correspond à la frontière entre le guide nu et le réseau d'injection et l'axe des abscisses illustre le déplacement longitudinal de la fibre à la verticale du guide depuis le réseau d'extraction jusqu'au réseau d'injection.

Pour les trois incidences étudiées, la figure V. 8 montre trois régimes dans le sens de balayage de la fibre sous la forme d'un « puits d'intensité » séparant deux « plateaux » où l'intensité mesurée est plus élevée que dans le puits.

Cette observation semble illustrer les effets d'un couplage du signal d'excitation dans le guide via les réseaux, ce qui diverge donc des observations faites précédemment dans le cas d'une excitation en face arrière avec uniquement un réseau en entrée de guide, configuration pour laquelle nous n'avions pas pu mettre en évidence les effets de couplage. Cette différence sera analysée par la suite. Le couplage doit être effectif lorsque le faisceau ovoïde est positionné à la verticale des réseaux d'entrée et de sortie et il se traduit alors par la propagation guidée des signaux d'excitation et d'émission. A l'inverse, lorsque le faisceau est positionné entre les réseaux à la verticale du guide nu, ceci conduit à une injection moins efficace du signal dans le cœur du guide qui se traduit par une chute de l'intensité détectée. La différence d'intensité entre les plateaux et le fond des puits illustre ainsi l'efficacité de couplage. Ces mesures, modulées par une ligne de base linéaire présentant une pente faible et positive, i.e. où l'intensité décroît faiblement dans le sens de balayage de la fibre, indiquent que cette efficacité semble meilleure pour une incidence de 55°, incidence pour laquelle la profondeur du puits est la plus prononcée, et qu'elle est extrêmement faible pour une incidence de 80°.

Dans la description proposée, le positionnement longitudinal des puits d'intensité, leur largeur, et les pentes sur les parois des puits dépendent également de la longueur du faisceau ovoïde selon l'axe du guide (figure V. 9 droite). Les sommets du puits correspondent au positionnement de la fibre lorsque le bord droit (gauche) du faisceau ovoïde (schématisé en bleu dans la figure V. 9 gauche)

est situé à la frontière entre le réseau d'entrée (de sortie) et le guide nu, i.e. la distance entre les deux sommets illustre donc la somme de l'écart entre les deux réseaux et de la longueur du faisceau ovoïde.

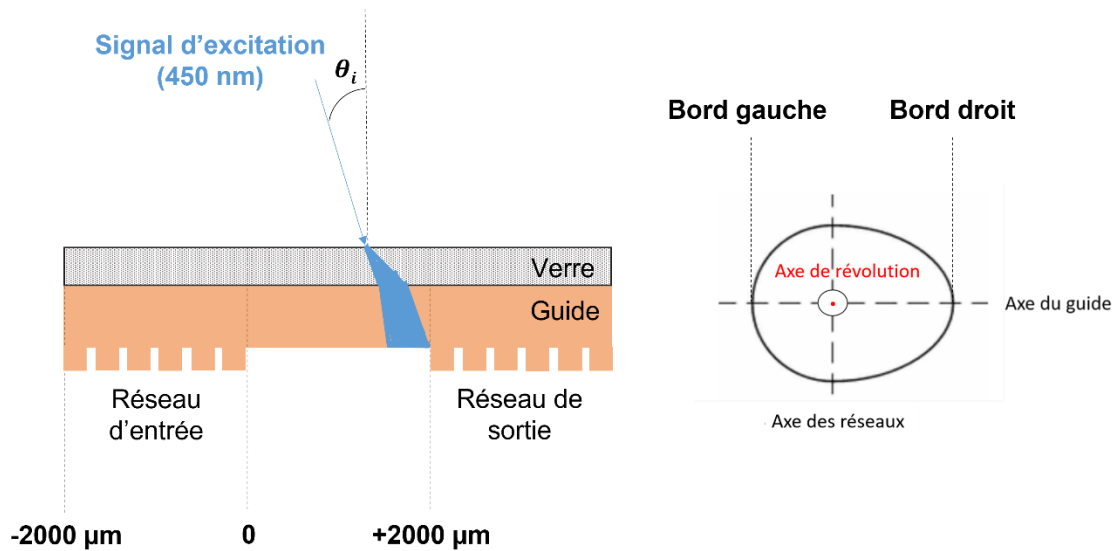


Figure V. 9 : Positionnement du faisceau lumineux en excitant le guide et les réseaux en face arrière (gauche) et représentation schématique de la forme du faisceau ovoïde (droite).

Par ailleurs, le bord gauche (droite) au fond des puits correspond au positionnement de la fibre lorsque le bord gauche (droite) du faisceau ovoïde est situé à la frontière entre le réseau d'entrée (de sortie) et le guide nu, i.e. les pentes sur les parois des puits sont conditionnées par la longueur du faisceau ovoïde et la largeur au fond des puits illustre donc l'écart entre les deux réseaux soustrait de la longueur du faisceau ovoïde. Des calculs précédents (Tableau IV. 1 du Chapitre IV) ont montré que cette longueur est similairement faible, environ 200 et 230 μm respectivement pour des incidences de 55 et 70°, ce qui corrobore les profils de puits assez similaires observés pour ces deux incidences ainsi que des pentes « plutôt verticales » sur les parois des puits. A l'inverse, cette longueur est beaucoup plus élevée pour une incidence de 80°, environ 550 μm , ce qui corrobore les faibles pentes observées pour cette incidence. Par ailleurs, plus l'angle d'incidence de la fibre est élevé, plus le faisceau ovoïde va être décalé vers la droite. En d'autres termes, le couplage lumineux via les réseaux doit avoir lieu pour un positionnement longitudinal de la fibre d'autant plus vers la gauche que l'incidence est élevée. C'est bien ce qu'on observe dans la figure V. 8 où les puits d'intensité sont décalés vers la gauche lorsque l'incidence augmente. Toutes ces observations semblent donc corroborer le fait que les tendances illustrées dans cette figure sont conditionnées par le couplage du faisceau d'excitation dans le guide via les réseaux.

Afin d'évaluer la reproductibilité de ces résultats, deux échantillons distincts ont été testés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment pour l'incidence optimale de 55°. La figure V. 10 montre une bonne reproductibilité expérimentale entre les deux échantillons testés malgré une légère différence dans le niveau d'intensité (puits, plateaux) et la largeur des puits mesurés. Cette différence peut être due à des petites variations du dispositif expérimental

(positionnement vertical et longitudinal de la fibre et de la photodiode) lors du changement d'échantillon entre les deux mesures. Le contrôle imparfait de nombreux paramètres expérimentaux peut en effet impacter la reproductibilité expérimentale, par exemple la hauteur et l'incidence de la fibre excitatrice ou encore le positionnement vertical de la photodiode.

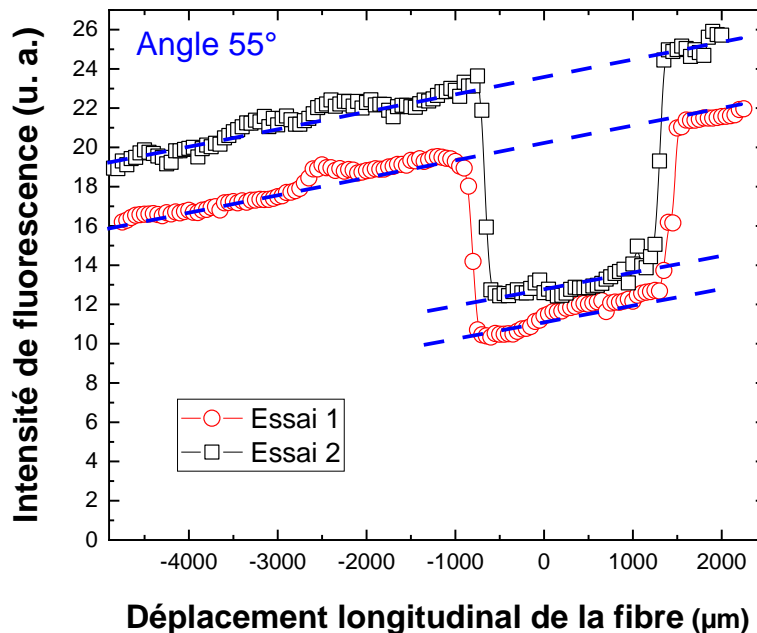


Figure V. 10 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du déplacement longitudinal de la fibre et une incidence de 55° pour deux échantillons distincts.

Par ailleurs, en comparaison des études réalisées avec excitation en face arrière et uniquement un réseau en entrée de guide (paragraphe 4 du chapitre IV), les nouvelles études montrent deux différences majeures. Tout d'abord, contrairement à ces nouvelles études, les études précédentes n'avaient pas permis de mettre en évidence un couplage lumineux via le réseau. De plus, dans les nouvelles études, le niveau d'intensité est modulé par une faible pente lorsque la fibre se déplace longitudinalement alors qu'on observait précédemment une variation d'intensité prononcée de type exponentiel. Ces différences peuvent être expliquées par la configuration de mesure utilisée pour ces études, i.e. mesures à partir de la face de sortie du guide pour les anciennes études et mesure avec photodiode à la verticale du réseau de sortie pour les nouvelles études. Dans la première configuration, seul le signal d'émission se propageant dans le cœur du guide et atteignant la face de sortie est pris en compte. Dans ces conditions, la fluorescence étant émise de façon isotrope dans l'espace, une grande partie est perdue dans les milieux extérieurs, en particulier dans le substrat de verre, et ne peut pas être détectée en face de sortie du guide. Par ailleurs, plus le trajet des signaux d'excitation et d'émission est long, plus les pertes par propagation vont être importantes et réduire l'intensité détectée en face de sortie, ce qui se traduit par les variations d'intensité exponentielles observées dans les mesures antérieures. Ce deuxième constat a alors une conséquence essentielle. Le couplage

du signal d'excitation dans le guide devant se faire via le réseau d'entrée situé à 2 mm de la face de sortie, il est possible que le gain apporté par ce couplage soit gommé par des pertes de propagation prédominantes, ce qui expliquerait qu'il n'avait pas été possible précédemment de mettre en évidence les effets de ce couplage.

Dans la nouvelle configuration où une photodiode est placée à la verticale du réseau de sortie pour détecter l'intensité de fluorescence, la situation est totalement modifiée. D'une part, la photodiode va collecter le signal d'émission se propageant dans le guide canal et extrait par le réseau de sortie. D'autre part, le signal de fluorescence émis de façon isotrope dans le substrat de verre n'est plus perdu puisqu'une partie de ce signal est susceptible de se propager dans le substrat et être finalement collecté également par la photodiode. Le substrat joue ainsi le rôle de guide d'onde planaire (i.e. sans confinement latéral) multimode dans son épaisseur où les pertes de propagation sont probablement assez faibles, ce qui peut à son tour expliquer qu'on n'observe pas de variation exponentielle de l'intensité mesurée lorsque la fibre se déplace longitudinalement à la surface du guide mais une intensité modulée uniquement par une faible pente linéaire. Cette pente illustrant une légère réduction d'intensité dans le sens de déplacement de la fibre (depuis le réseau de sortie jusqu'au réseau d'entrée), donc une réduction d'intensité au cours du temps, il n'est pas exclu non plus qu'elle soit conditionnée par des phénomènes d'échauffement du dispositif d'excitation. Toutefois, si on considère la longueur du faisceau ovoïde (200 μm pour une incidence de 55°) et les conditions de mesure (un pas de déplacement de la fibre de 50 μm et une durée d'exposition de ~ 10 secondes pour chaque point de mesure), chaque fluorophore n'est excité par la fibre que pendant une quarantaine de secondes. Cette courte durée ne devrait donc que très faiblement impacter les effets d'échauffement sur la mesure de fluorescence. Ces premières analyses permettent ainsi d'expliquer que l'intensité mesurée ne soit modulée que par une faible pente. Cette pente pourrait également être conditionnée par le photoblanchiment du fluorophore au cours du déplacement de la fibre. Ces analyses seront complétées au vu des études décrites dans le paragraphe suivant.

3.2. Mesures de fluorescence avec positionnement fixé de la fibre optique

Nous avons extrapolé les mesures précédentes, avec excitation en face arrière de l'échantillon, pour tester l'influence de la durée d'exposition sur le signal collecté en gardant constant le positionnement de la fibre excitatrice. Celle-ci a été positionnée au-dessus du réseau d'entrée à -1500 μm de la frontière avec le guide nu, avec une distance verticale fibre-échantillon de 30 μm et une incidence de 55° . Deux séries de mesures ont été effectuées avec extinction (48 heures) de la source d'excitation entre les deux. Le dispositif expérimental est resté inchangé (positionnement de la fibre, de l'échantillon et de la photodiode) pendant l'extinction de façon à rendre les deux séries de mesures parfaitement comparables.

La figure V. 11 montre une décroissance prononcée de type exponentiel de l'intensité au cours du temps d'exposition pour la première série de mesure. Cette décroissance se traduit par une chute d'environ 50% au cours de la première heure d'exposition puis d'environ 20 % au cours des quatre heures suivantes. Pour la deuxième série, on observe une nouvelle décroissance d'intensité de type exponentiel mais beaucoup moins prononcée. Les premiers points de cette deuxième série sont

légèrement décalés vers le haut, avec une pente plus importante que pour les derniers points de la première série puis, après ~90-120 min d'exposition dans la deuxième série, les points s'alignent de nouveau sur la pente des derniers points de la première série. L'insert de la figure V. 11 montre également que, pour une durée d'exposition courte de 1 minute dans la première série de mesure, l'intensité ne chute que de 10% et, malgré une certaine différence dans l'intensité mesurée, cette tendance a été reproduite sur deux échantillons distincts.

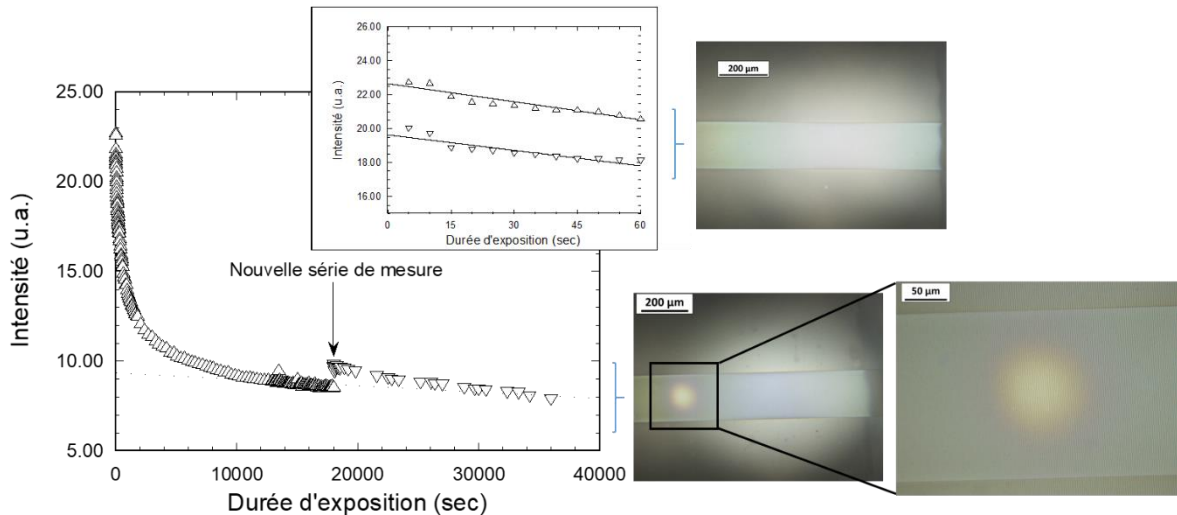


Figure V. 11 : Influence de la durée d'exposition sur l'intensité détectée au cours de deux séries de mesures consécutives entrecoupées d'une extinction de 48 heures du signal d'excitation. L'insert illustre la première série de mesures au cours de la première minute d'exposition pour deux échantillons distincts et les images illustrent l'aspect optique d'un échantillon après une exposition lumineuse d'une minute et de cinq heures.

Comme indiqué au paragraphe précédent, la chute d'intensité détectée au cours du temps peut être attribuée à deux phénomènes, le photoblanchiment progressif du Rudpp sous exposition lumineuse et un effet d'échauffement de la source d'excitation. Le premier phénomène conduit directement à la perte de fluorescence du Rudpp, ce qui peut être apprécié visuellement (images optiques de la figure V. 11 bas), tandis que le deuxième pourrait induire une chute de l'intensité d'excitation et donc de l'intensité d'émission. Les deux phénomènes peuvent ainsi contribuer conjointement à la chute d'intensité illustrée dans la figure V. 11 pour la première série de mesure.

Après extinction et refroidissement de la source, l'intensité mesurée au début de la deuxième série de mesures est légèrement supérieure à celle atteinte à la fin de la première série. Le dispositif étant resté rigoureusement inchangé, ce décalage ne peut pas être attribué à une modification des conditions de mesure entre les deux séries. Il peut être attribué à l'échauffement de la source au cours de la première série et à son refroidissement lors de la reprise des mesures. Les points de la deuxième série s'alignant de nouveau sur ceux de la première après ~90-120 min, ceci laisse supposer que cette durée correspond au temps nécessaire à la source pour se stabiliser thermiquement, après quoi seul le photoblanchiment influence l'intensité mesurée.

L'insert de la figure V. 11 montre enfin que, après une durée d'exposition courte (ici 1 minute) pour laquelle les effets d'échauffement sont probablement négligeables et seul le photoblanchiment devrait prédominer, la perte d'intensité est faible ($\sim 10\%$) et les effets de photoblanchiment ne sont pas appréciables visuellement (image optique de la figure V. 11 haut). Par ailleurs, cette tendance a été reproduite sur deux échantillons distincts. Pour ces échantillons, on observe juste une certaine variation dans le niveau d'intensité ($\sim 15\%$) qui, une fois encore, pourrait être attribuée à des modifications du dispositif de mesure lors du changement d'échantillon. En l'absence d'une influence notable des effets d'échauffement, la faible perte d'intensité illustrée dans l'insert de la figure V. 11 permet alors de préciser en termes de photoblanchiment l'analyse de la pente modulant les tendances illustrées dans la figure V. 10. Lorsque le signal d'excitation se propage dans le guide, i.e. lorsqu'il y a couplage par les réseaux, tous les fluorophores sont susceptibles d'être excités et de subir un photoblanchiment. Toutefois, seuls les fluorophores à la verticale du faisceau ovoïde sont exposés à un signal lumineux de forte intensité et vont réellement subir ce photoblanchiment. Or, comme précisé précédemment, cette exposition ne dure qu'une quarantaine de secondes lors du balayage longitudinal de la fibre. Au vu de l'insert de la figure V. 11, on peut donc considérer que cette courte durée n'induit pas non plus de photoblanchiment marqué. La pente modulant les tendances de la figure 10 semble donc avant tout découler de faibles pertes de propagation dans le système substrat de verre / guide d'onde canal lorsque la fibre s'éloigne du réseau de sortie.

4. Installation d'un nouveau banc optique au LMGP

La suite du travail vise à intégrer notre architecture fluorescente dans une cellule microfluidique afin de réaliser des mesures en régime guidé dans de l'eau. Dans les travaux antérieurs, les mesures de fluorescence en régime guidé avaient été effectuées dans l'air en utilisant un banc optique disponible à l'IMEP-LAHC. Toutefois, le banc n'était pas adapté pour des mesures en cellule microfluidique et il était devenu peu accessible pour cause d'utilisation intensive en interne. Un nouveau banc a donc été monté au LMGP (photographie de la figure V. 12) sur un principe de fonctionnement similaire à celui utilisé jusqu'à présent à l'IMEP-LAHC mais avec quelques perfectionnements permettant un positionnement spatial (angulaire et en XYZ) précis de la fibre excitatrice.

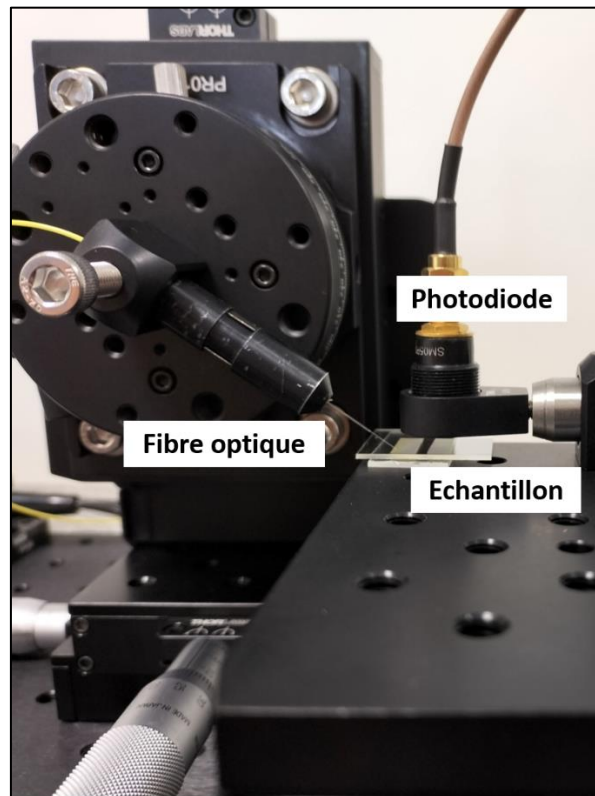


Figure V. 12 : Photographie du nouveau dispositif de mesure installé au LMGP.

Afin de valider ce banc et la configuration de mesure, il était important de reproduire des mesures faites avec l'ancien dispositif. Nous avons donc utilisé notre architecture à deux réseaux et une excitation / détection en face arrière de l'échantillon, et nous avons de nouveau fait varier le positionnement longitudinal de la fibre à la surface de l'architecture guidante depuis le réseau de sortie jusqu'au réseau d'entrée en fixant une incidence de 55° .

Les résultats des mesures sont présentés dans la figure V. 13. On observe une bonne reproductibilité vs les mesures effectuées à l'IMEP-LAHC (figure V. 8), ce qui valide donc notre nouveau dispositif de mesure. Seule une légère différence est à noter dans les niveaux d'intensité, ce qui provient du fait que les deux bancs utilisés ne sont pas identiques.

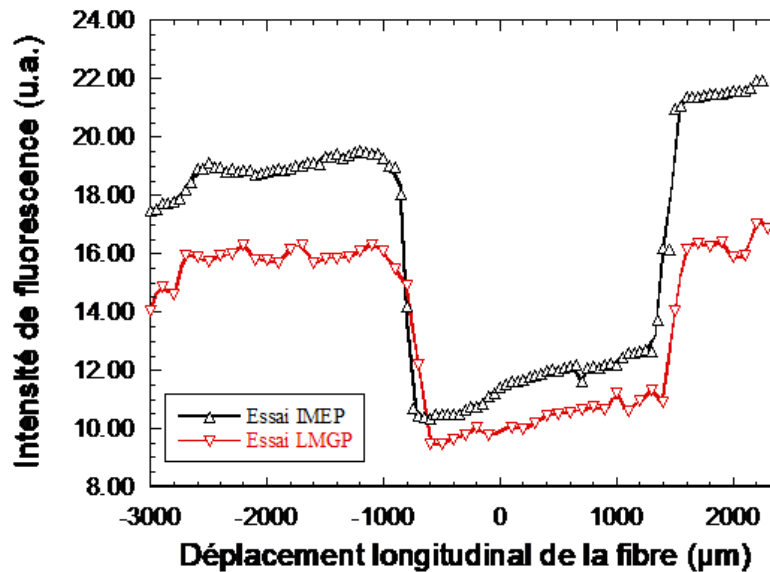


Figure V. 13 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du déplacement longitudinal de la fibre et une incidence de 55° en utilisant le nouveau banc de mesure installé au LMGP.

5. Conclusion

Ces études ont permis d'analyser les phénomènes de couplage et de propagation lumineuse dans une configuration avec injection du signal d'excitation et extraction du signal d'émission à partir de la face arrière du substrat, une configuration adaptée pour des mesures de fluorescence en cellule micro-fluidique. Elles mettent clairement en évidence l'efficacité d'injection du signal d'excitation dans le guide via le réseau d'entrée puis la propagation de ce signal permettant d'exciter les fluorophores dans l'axe du guide. Cette configuration guidée devrait donc permettre une interaction efficace entre un analyte en solution et les fluorophores présents dans toute la longueur du guide. La grande quantité de fluorophores ainsi impliqués dans la mesure de fluorescence devrait participer à une sensibilité de détection élevée de l'analyte dans des études applicatives. Les études montrent également que le signal de fluorescence émis par les fluorophores peut être propagé dans le cœur du guide ou dans le substrat de verre avant d'être extrait via le réseau de sortie puis détecté par la photodiode. Toutefois, il subsiste encore quelques points d'interrogation sur le fonctionnement exact de l'architecture proposée. Contrairement à la configuration étudiée précédemment qui mettait en évidence de fortes pertes de propagation dans le guide, ces pertes semblent grandement atténuées dans la nouvelle configuration étudiée ici. Sur la base de ces études, un travail plus poussé sur la détection du signal de fluorescence associée à un système micro-fluidique sera présenté dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] O. Aftenieva, M. Schnepf, B. Mehlhorn, et T. A. F. König, « Tunable Circular Dichroism by Photoluminescent Moiré Gratings », *Adv. Optical Mater.*, vol. 9, n° 4, p. 2001280, févr. 2021, doi: 10.1002/adom.202001280.
- [2] Isaac Amidror, *The Theory of the Moiré Phenomenon*, Second., vol. I : Periodic Layers. London: Springer, 2009.
- [3] Daniel Post, Bongtae Han, et Peter Ifju, *High Sensitivity Moiré: Experimental Analysis for Mechanics and Materials*. New York: Springer-Verlag, 1994.
- [4] A. Piruska *et al.*, « The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation », *Lab Chip*, vol. 5, n° 12, p. 1348, 2005, doi: 10.1039/b508288a.
- [5] Ph. M. Nellen, K. Tiefenthaler, et W. Lukosz, « Integrated optical input grating couplers as biochemical sensors », *Sensors and Actuators*, vol. 15, n° 3, p. 285-295, nov. 1988, doi: 10.1016/0250-6874(88)87017-3.
- [6] W. Lukosz, Ph. M. Nellen, Ch. Stamm, et P. Weiss, « Output grating couplers on planar waveguides as integrated optical chemical sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 1, n° 1-6, p. 585-588, janv. 1990, doi: 10.1016/0925-4005(90)80278-8.
- [7] P. V. Lambeck, « Integrated optical sensors for the chemical domain », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 17, n° 8, p. R93-R116, août 2006, doi: 10.1088/0957-0233/17/8/R01.

Chapitre VI : Intégration de l'architecture guidante dans un système micro-fluidique

1. Conception d'une première cellule micro-fluidique	113
2. Mesures d'OD par sonde électrochimique.....	115
2.1. Protocole de mesure	115
2.2. Etudes expérimentales.....	116
2.2.1. Mesures d'OD sans et avec agitation magnétique.....	116
2.2.2. Autres mesures.....	118
2.2.3. Mesures avec bullage d'azote	
3. Premières mesures de fluorescence en cellule micro-fluidique	121
4. Nouvelles mesures et discussion.....	126
5. Conclusion	126
Bibliographie.....	130

L'objectif de ce travail est d'utiliser notre architecture micro-structurée pour des mesures de fluorescence en milieu aqueux et en régime guidé, ce qui permettrait à terme de proposer une configuration innovante pour des applications comme détecteur d'oxygène dissous (OD). Pour ce faire, cette architecture doit être intégrée dans une structure micro-fluidique permettant de faire circuler un fluide directement en contact avec la face active de l'échantillon, i.e. le guide dopé avec le fluorophore Rudpp. Ce chapitre sera donc dédié à l'étude d'un dispositif complet constitué d'une cellule micro-fluidique et permettant de réaliser des premières mesures de fluorescence en milieu aqueux. La première partie de ce chapitre est consacrée à la conception d'une cellule adaptée à cet objectif. Ensuite, nous avons étudié la possibilité de faire varier la concentration d'OD dans l'eau et de la mesurer par sonde électrochimique. Cette étude vise à proposer des solutions aqueuses à concentration en OD contrôlée qui doivent permettre d'étalonner des mesures ultérieures de fluorescence en régime guidé. Ce chapitre se poursuit par la réalisation de premières mesures de fluorescence en cellule micro-fluidique en utilisant le banc optique décrit dans le paragraphe 4 du chapitre précédent, et par la description de nouvelles optimisations que ces mesures ont nécessité.

1. Conception d'une première cellule micro-fluidique

La cellule micro-fluidique utilisée dans ce travail a été fabriquée par impression 3D. Cette technique présente de nombreux avantages pour différentes applications [1], notamment sa rapidité et facilité de mise en œuvre, ainsi que la possibilité de fabriquer des pièces complexes à faible coût. En outre, contrairement aux autres procédés traditionnels de micro-fabrication qui exigent une main-d'œuvre importante, l'impression 3D ne nécessite qu'un seul opérateur qualifié. La conception de la cellule a été faite avec le logiciel Solid Edge suivie de son impression à l'aide d'une imprimante 3D Format 3BL de la société Formlabs disponible au LMGP (figure VI. 1). Cette impression permet une résolution micrométrique, en utilisant une résine spécifiquement adaptée pour ce type d'imprimante.

Notre procédure diffère des protocoles très souvent décrits dans la littérature pour la fabrication de systèmes micro-fluidiques, lesquels utilisent une procédure de moulage/démoulage du PDMS. Ce matériau présente en effet des propriétés très adaptées comme sa flexibilité mécanique, sa perméabilité aux gaz, son faible coût et sa très faible auto-fluorescence [1,2]. L'inconvénient de cette technique est toutefois que la procédure de moulage/démoulage est très délicate, ce que nous avons pu vérifier au cours de premiers tests. Un moule maître a tout d'abord été imprimé sur un substrat de verre afin de réaliser la forme désirée après coulage, durcissement par polymérisation, puis démoulage du PDMS. Nous avons alors été confrontés à différentes problématiques. Tout d'abord, des bulles d'air se forment après coulage du PDMS, celles-ci étant très difficiles à éliminer même par dégazage sous vide et nuisant donc à la conformité du motif moulé. Au cours de son durcissement, le PDMS a de plus tendance à se détacher de la surface du verre, ce qui ne permet pas d'élaborer une cellule étanche. Par ailleurs, cette technique est très consommatrice de temps pour n'aboutir finalement qu'à la fabrication d'un seul dispositif. A l'inverse, les problèmes cités précédemment ont pu être solutionnés avec notre procédure et celle-ci peut également être adaptée à la fabrication simultanée de plusieurs cellules.



Figure VI. 1: Imprimante 3D utilisée [3]

Avant d'envisager une intégration de l'architecture guidante en cellule micro-fluidique, le premier objectif de ce travail vise à concevoir et valider une cellule compatible avec des mesures de fluorescence en milieu aqueux. La conception de la cellule, inspirée de la littérature [4], est illustrée schématiquement dans la figure VI. 2. Elle prévoit en particulier deux orifices permettant l'injection et l'extraction de fluides dans la cavité de la cellule, tandis que l'injection et l'extraction respectivement des signaux d'excitation et d'émission sont effectuées à l'identique des mesures sans cellule (schéma de la figure V. 6 du chapitre V).

La première problématique consistait à optimiser l'étanchéité du système cellule-échantillon. Après plusieurs tentatives, ceci a finalement été réalisé en collant la cellule sur les bords de l'échantillon tout en s'assurant que le collage ne déborde pas sur la zone active de ce dernier (réseaux et guide canal). Une colle photo-curable commercialisée par la société Norland Products [5] a permis de répondre à cet objectif après polissage de la cellule afin d'aboutir à un contact cellule-échantillon optimal.

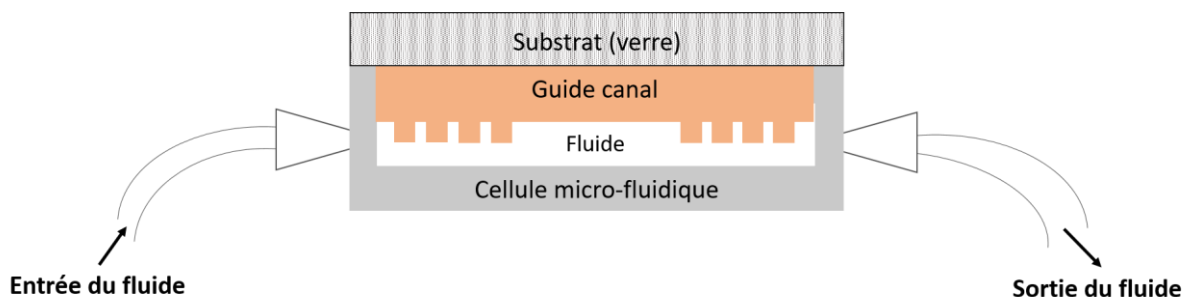


Figure VI. 2 : Schéma en coupe du système micro-fluidique après intégration de l'architecture micro-structurée.

La seconde problématique, de loin la plus importante, a porté sur l'élimination de bulles d'air présente dans le système collé cellule-échantillon après injection de l'eau dans la cavité de la cellule. Ceci a nécessité d'étudier plusieurs designs de cellules présentant une géométrie variable. Deux exemples des cellules étudiées sont illustrés dans la figure VI. 3. L'absence de bulles d'air a finalement été assurée en réduisant drastiquement les dimensions de la cavité remplie par un fluide et en fixant sa largeur et sa hauteur à 1 mm (figure VI. 3 bas). Un orifice coudé est utilisé de façon à injecter horizontalement l'eau dans la section de la résine puis à alimenter verticalement la fine cavité, et un deuxième orifice coudé permet d'extraire l'eau de la cavité puis de la section de la résine.

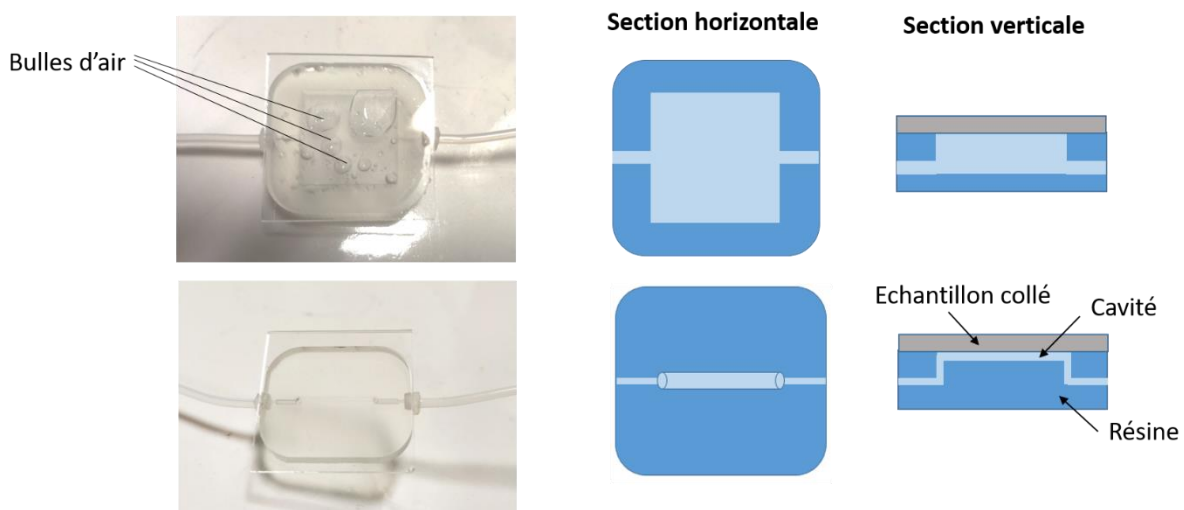


Figure VI. 3 : Photographies et schémas de deux exemples de cellules conduisant à la présence (haut) et l'absence (bas) de bulles d'air.

2. Mesures d'OD par sonde électrochimique

Afin d'étudier comment la concentration d'OD peut conditionner des mesures de fluorescence en milieu aqueux, nous avons tout d'abord mené un travail préliminaire basé sur des mesures par sonde électrochimique (Fisherbrand™) sensible à l'oxygène. Le principe de fonctionnement de cette sonde est similaire à celui de la sonde de Clark présenté dans le paragraphe 1.1 du chapitre I. Notre sonde a permis d'étudier et comprendre les mécanismes conduisant à des solutions aqueuses à teneur en OD variable, solutions qui doivent ensuite servir de références pour étalonner de futures mesures de fluorescence avec notre architecture intégrée dans une cellule micro-fluidique.

2.1. Protocole de mesure

Les études ont été réalisées en utilisant un dispositif schématisé dans la figure VI. 4. Pour résumer, une sonde électrochimique d'OD raccordée à un boîtier de lecture (oxymètre) est immergée dans un récipient fermé contenant de l'eau et muni d'une vanne d'introduction et d'extraction d'eau,

ii/ une vanne d'introduction de gaz (ici azote), et iii/ une vanne d'extraction de gaz (ici azote et air). L'erreur de lecture de l'oxymètre est de +/- 0,05 mg/L (+/- 0,05 ppm), erreur dont il faut donc tenir compte dans l'analyse des résultats présentés ci-après. Plusieurs études préliminaires ont tout d'abord conduit à optimiser un protocole expérimental détaillé en annexe 5. Comme illustré en annexe 6, la concentration d'oxygène dissous dans l'eau mesurée selon ce protocole dépend de plusieurs facteurs. Elle diminue tout d'abord lorsque le taux d'impureté (par exemple le degré de salinité) dans l'eau augmente. Dans ces études, nous avons utilisé de l'eau ultrapure. La concentration diminue aussi lorsque la température augmente. Dans ce qui suit, la température a fluctué entre environ 19 et 23°C selon les conditions climatiques dans la salle d'expérimentation. La concentration théorique d'OD dans l'eau ultrapure en équilibre avec de l'air à pression atmosphérique est donc censée avoir varié entre environ 9,3 et 8,6 mg/L d'une expérimentation à une autre. Selon la loi de Henry, et à température constante, cette concentration va également varier proportionnellement avec la concentration relative (ou pression partielle) des phases gazeuses avec lesquelles l'eau est en équilibre (~20 mol% d'oxygène et ~80 mol% d'azote pour de l'air à pression atmosphérique). Dans ce qui suit, le volume d'eau a été fixé à 0,8 L ou 1 L, et plusieurs conditions expérimentales ont été testées.

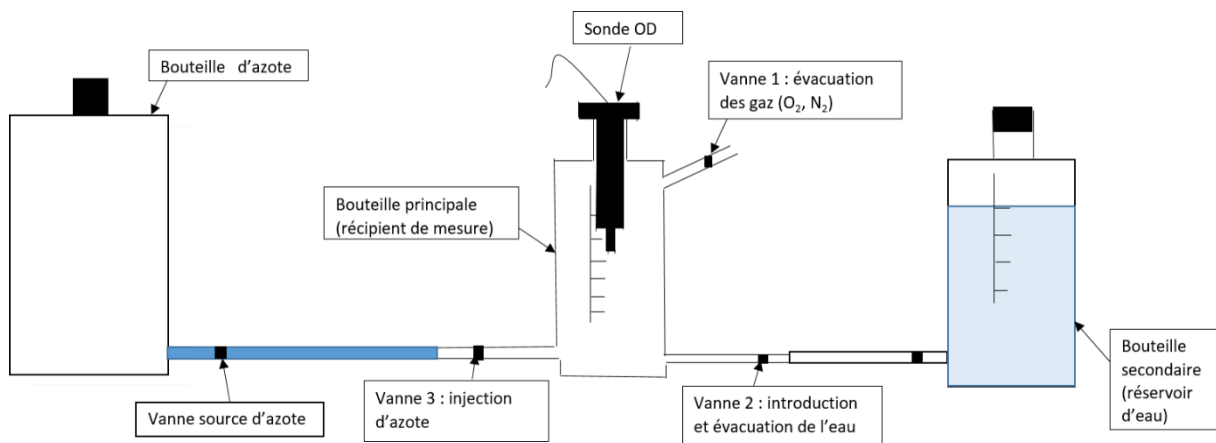


Figure VI. 4 : Schéma du dispositif de mesure.

2.2. Etudes expérimentales

2.2.1. Mesures d'OD sans et avec agitation magnétique

La figure VI. 5 donne tout d'abord deux exemples d'expérimentations réalisées au cours du temps avec les deux volumes d'eau considérés. Pour ces mesures, les températures étaient respectivement de 22,4°C et 22,8°C. Etant donné cette faible différence, on peut considérer que les deux tendances illustrées dans la figure VI. 5 sont très peu influencées par la température et qu'elles peuvent être comparées rigoureusement. La concentration d'OD chute tout d'abord rapidement, les premiers points de mesure donnant une valeur de 8,4 et 8 mg/L, respectivement pour des volumes de

0,8 et 1 L, concentrations qui sont à comparer avec une valeur théorique d'environ 8,6-8,7 mg/L dans la gamme de température considérée. Cette chute s'atténue rapidement et, dans l'erreur de lecture, la mesure tend à se stabiliser au cours du temps vers une valeur de ~8 mg/L. Cette tendance illustre la mise en place d'un nouvel équilibre thermodynamique dans le récipient de mesure. Avant introduction dans le récipient, l'eau est initialement en équilibre avec l'air à pression atmosphérique. Ensuite, le remplissage du récipient provoque probablement une certaine surpression de l'air confiné à la surface de l'eau. Les pressions partielles d'azote et d'oxygène gazeux vont donc augmenter et favoriser des échanges gazeux à l'interface air-eau. La pression d'azote dans l'air étant quatre fois supérieure à celle de l'oxygène, une fois le récipient rempli et conformément à la loi de Henry qui énonce que la solubilité d'un gaz dans un liquide est égale au produit de la constante de Henry et de la pression partielle du gaz dont l'équation est la suivante : $C = k * P$ où C est la concentration du gaz dissous dans le liquide (généralement exprimée en mol/L) ; k est une constante de proportionnalité spécifique au gaz et au liquide ; P est la pression partielle du gaz au-dessus du liquide (exprimée en atmosphères), l'eau est susceptible de s'enrichir préférentiellement en azote au cours du temps et donc de s'appauvrir en oxygène, ce que semble bien illustrer la figure VI. 5. Une augmentation du volume de 0,8 à 1L semble également réduire la concentration d'OD initialement mesurée et aussi induire une stabilisation plus rapide de cette concentration au cours du temps. Ceci suggère que l'augmentation de volume favorise un accroissement de la surpression dans l'air et un échange oxygène-azote plus efficace à l'interface air-eau. Les tendances illustrées dans cette figure montrent toutefois des variations assez faibles au cours du temps suggérant que les échanges gazeux prennent place de façon limitée.

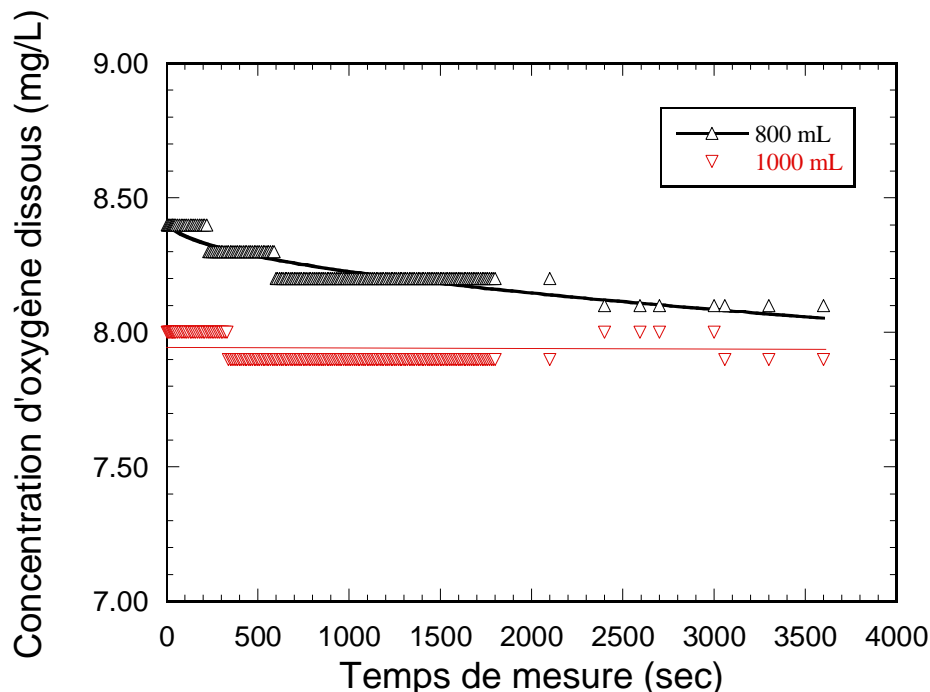


Figure VI. 5 : Concentration d'OD au cours du temps avec volume d'eau variable.

Une façon d'amplifier ces échanges gazeux consiste à agiter le liquide pendant les mesures. Ceci a été réalisé en immergeant un barreau aimanté dans le récipient et en positionnant l'ensemble sur un agitateur magnétique imposant une rotation du barreau de ~ 300 tour/min. Les mesures, illustrées dans la figure VI. 6, ont été effectuées avec des volumes de 0,8 et 1L, respectivement à des températures de 22,2 et 20,1°C. Etant donné cette différence de température, et contrairement aux données de la figure VI. 5, les tendances illustrées dans la figure VI. 6 ne peuvent pas être comparées rigoureusement, mais elles permettent tout de même de tirer des conclusions générales. En effet, pour les deux volumes étudiés et contrairement à ce qui précède, une chute marquée de la concentration d'OD est observée pendant plusieurs dizaines de minutes après introduction du liquide dans le récipient, après quoi la mesure tend à se stabiliser (dans l'erreur de lecture) autour de ~ 7 mg/L, valeur qui est à comparer avec les 8 mg/L mesurés après stabilisation en l'absence d'agitation. Ces données confirment donc bien l'influence d'échanges gazeux à l'interface air-eau sur les mesures de concentration d'OD au cours du temps et la possibilité d'influencer cette concentration en contrôlant les échanges gazeux.

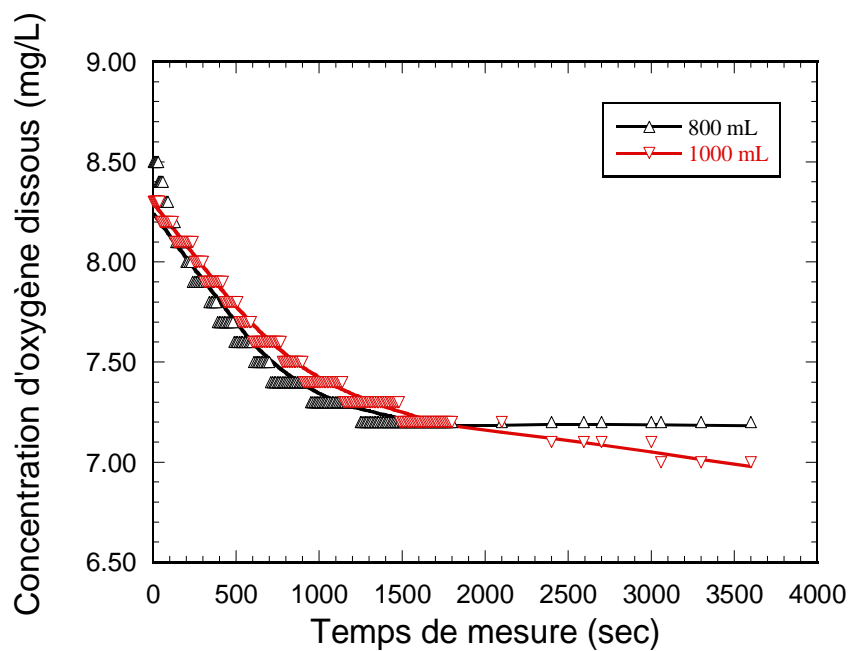


Figure VI. 6 : Concentration d'OD au cours du temps sous agitation magnétique et avec volume d'eau variable.

2.2.2. Autres mesures

Les effets de surpression influençant les échanges gazeux sont également conditionnés par la façon dont l'eau est introduite dans le récipient de mesure. Jusqu'à présent, l'introduction d'eau et les mesures d'OD avaient été effectuées en laissant la vanne d'évacuation des gaz ouverte (vanne 1 dans le schéma de la figure VI. 4). Dans ces conditions, l'air sous pression va s'évacuer en partie via la vanne

au cours du remplissage d'eau, ce qui va donc limiter les effets de surpression et leur influence sur les échanges gazeux. La figure VI. 7 illustre de nouvelles mesures réalisées pour valider ce constat en utilisant un volume de 800 mL d'eau sans agitation magnétique. Trois essais ont été effectués, avec une température variant entre 21,8 et 22,5°C, dans les conditions suivantes : i/ introduction d'eau et mesures avec vanne d'évacuation ouverte (conditions antérieures), ii/ introduction d'eau avec vanne ouverte et mesures avec vanne fermée, et iii/ introduction d'eau et mesures avec vanne fermée. Dans les deux premiers cas, la figure VI. 7 montre des tendances tout à fait similaires conduisant progressivement à une stabilisation de la concentration d'OD autour d'une valeur de 8 mg/L, conformément à ce qui est illustré dans la figure VI. 5. Ceci démontre que, durant l'introduction d'eau avec vanne ouverte, l'air en surpression va être suffisamment évacué pour n'influencer que faiblement les échanges gazeux pendant les mesures, qu'elles soient effectuées avec vanne ouverte ou fermée.

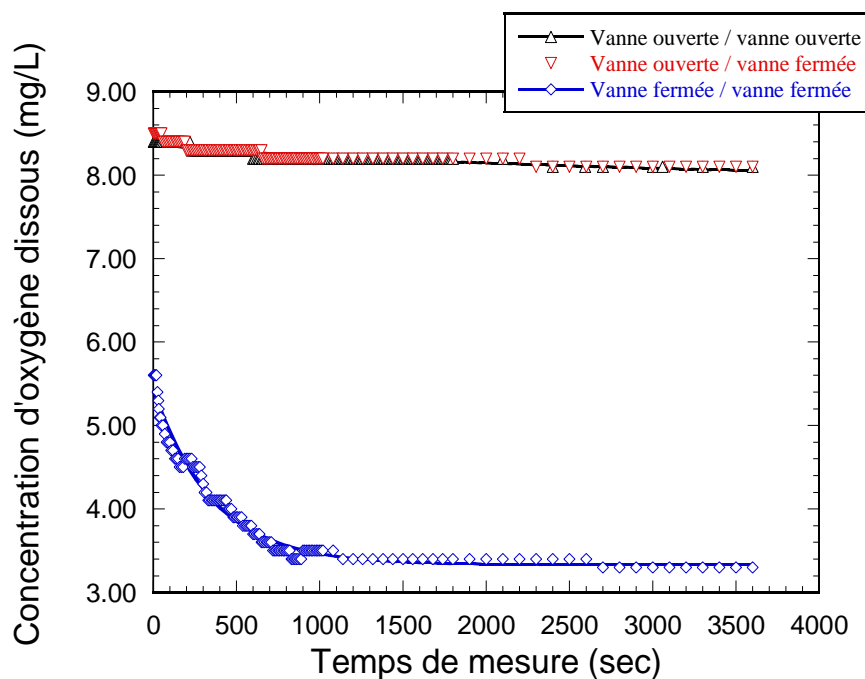


Figure VI. 7 : Concentration d'OD avec ouverture / fermeture de la vanne d'extraction pendant l'introduction d'eau et/ou les mesures.

A l'inverse, lorsque l'eau est introduite avec la vanne d'évacuation fermée, la figure VI. 7 illustre une chute brutale de la concentration d'OD mesurée initialement (à volume d'eau égal, ~5,5 mg/L vs ~8,5 mg/L dans les conditions précédentes). La chute de concentration se poursuit pendant plusieurs dizaines de minutes après introduction du liquide dans le récipient, similairement à ce qui avait été observé précédemment sous agitation, après quoi la concentration d'OD se stabilise autour de 3 mg/L (à comparer avec des valeurs de 7 et 8 mg/L mesurée après stabilisation dans les conditions antérieures). Ces mesures indiquent ainsi que, lors de l'introduction d'eau avec vanne d'évacuation fermée, on impose une importante surpression d'air qui va ensuite favoriser les échanges gazeux à l'interface air-eau et induire un appauvrissement très important de l'eau en oxygène selon les mécanismes analysés précédemment. Les essais réalisés jusqu'à présent indiquent donc la possibilité

de faire varier et contrôler la concentration d'OD dans l'eau sur une large gamme de valeurs en jouant sur les échanges gazeux à l'interface air-eau.

2.2.3. Mesures avec bullage d'azote

Une autre façon d'influencer cette concentration consiste à introduire de l'azote gazeux dans l'eau et ainsi forcer un nouvel équilibre oxygène/azote. Cet aspect a été étudié en faisant buller de l'azote sous une pression de 0,5 bars dans 800 mL d'eau contenue dans le récipient de mesure. Dans ce qui suit, la vanne d'évacuation est restée ouverte pendant le remplissage d'eau, et également pendant le bullage d'azote, ceci pour ne pas provoquer une surpression excessive due au bullage et qui pourrait endommager le récipient de mesure. La vanne d'évacuation a ensuite été fermée pendant les mesures d'OD au cours du temps. Cette précaution permet d'établir dans le récipient un nouvel équilibre oxygène/azote uniquement induit par le bullage et qui ne sera pas perturbé par une entrée d'air à partir de cette vanne.

La figure VI. 8 illustre deux séries de mesures à durée de bullage variable effectuées à 19,4 et 21,1°C, i.e. correspondant à des valeurs théoriques de la concentration d'OD à saturation avec l'air à pression atmosphérique de respectivement $\sim 9,3$ et $\sim 8,9$ mg/L selon l'annexe 6. On observe une tendance similaire quelle que soit la température, si ce n'est une concentration d'OD au cours du temps légèrement supérieure à 19,4°C dans la logique de l'annexe 6. La concentration d'OD initiale chute continuellement lorsque la durée de bullage augmente, ce qui indique l'efficacité du bullage conduisant à un fort enrichissement de l'eau en azote et donc à son appauvrissement en oxygène. La concentration initiale d'OD chute ainsi à environ 1,5 mg/L après un bullage de 75 min et cette concentration peut encore diminuer notablement après un bullage de plusieurs heures (non illustré ici). On observe d'autre part une lente augmentation de la concentration au cours du temps, ce qui illustre les échanges gazeux à l'interface air-eau, conduisant à l'appauvrissement en azote présent en quantité excédentaire dans l'eau suite au bullage, et donc à un enrichissement de l'eau en oxygène. La concentration d'OD dans l'eau se stabilise finalement après environ $\frac{1}{4}$ d'heure, la valeur atteinte après stabilisation étant d'autant plus faible que la durée de bullage est importante. On atteint ainsi une valeur variant entre $\sim 7,5$ mg/L et ~ 2 mg/L (toujours dans l'erreur de lecture) pour des durées de bullage variant respectivement entre 10 et 75 min.

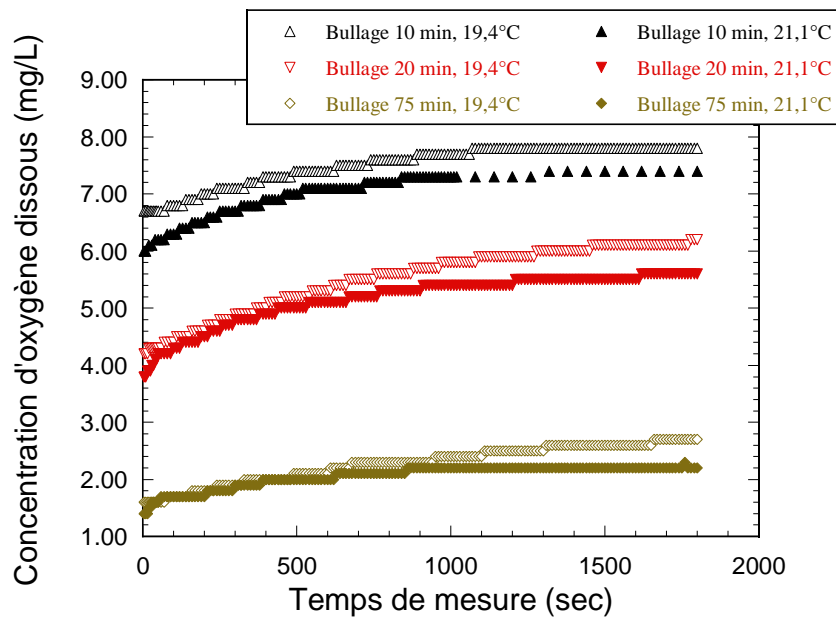


Figure VI. 8 : Concentration d'OD au cours du temps pour deux températures différentes après bullage d'azote de durée variable.

Pour résumer, ces études ont permis de comprendre et contrôler les mécanismes influençant la concentration d'OD dans l'eau dans nos conditions expérimentales. Elles ont ainsi conduit à définir différentes conditions permettant de faire varier cette concentration sur une large gamme de valeurs. Un premier objectif de ce travail a donc été atteint puisqu'il peut maintenant nous permettre d'étalonner des mesures ultérieures de fluorescence en milieu aqueux à concentration d'OD variable.

3. Premières mesures de fluorescence en cellule micro-fluidique

La suite du travail vise à intégrer notre architecture dans une cellule micro-fluidique afin de réaliser des mesures de fluorescence en régime guidé dans de l'eau. Pour rappel, ces mesures sont réalisées en injectant et collectant respectivement les signaux d'excitation et d'émission à partir de la face arrière du substrat de verre de façon à ce que la face active de l'échantillon (le guide dopé avec le fluorophore Rudpp) soit directement en contact avec le milieu aqueux à sonder. Des premiers essais visant à cet objectif ont été effectués. Pour ce faire, l'entrée et la sortie de la cellule ont été connectées à deux flexibles. Le flexible d'entrée est muni d'une vanne et connecté à un réservoir d'eau (potentiellement à concentration d'OD variable) et le flexible de sortie est connecté à une seringue. L'injection d'eau dans la cellule s'opère par aspiration à partir de la seringue, avec la vanne d'entrée ouverte, puis les mesures dans l'eau sont réalisées après fermeture de la vanne. Après les mesures dans l'eau, la cellule peut être purgée en ouvrant la vanne et en actionnant plusieurs fois la seringue

Chap. VI Intégration de l'architecture guidante dans un système micro-fluidique

remplie d'air afin de repousser l'eau dans le réservoir et ainsi sécher l'intérieur de la cellule, i.e. la remplir d'air après nouvelle fermeture de la vanne. Ce dispositif de mesure a été inspiré de la littérature [6].

Plusieurs essais préliminaires ont été effectués selon cette procédure en alternant des mesures de fluorescence à l'air et dans l'eau. Deux problématiques ont alors été identifiées. On observe tout d'abord que l'intensité de fluorescence (la tension aux bornes de la photodiode) mesurée dans l'eau est systématiquement inférieure à celle mesurée dans l'air. Etant donné la concentration en OD de l'eau et de l'air, respectivement de ~ 9 et ~ 260 ppm en conditions atmosphériques, la tendance observée est donc l'inverse de celle attendue selon le principe d'extinction de la fluorescence induite par l'OD [7]. Mais nous avons également été confrontés à une autre problématique bien plus amont. En effet, en alternant des mesures à l'air et dans l'eau, les mesures à l'air tendent à fluctuer sur une très large gamme de valeurs, i.e. entre ~ 12 et $\sim 16,5$ mV. Des nouveaux tests ont donc été réalisés pour tenter de résoudre ces problématiques.

La figure VI. 9 illustre des premiers essais effectués à l'air uniquement. La cellule ayant servi à des mesures antérieures dans l'eau avait été purgée en actionnant cinq fois la seringue à l'issue de ces mesures (l'opération dure environ 2 minutes). A la reprise des essais, on mesure une tension de 14,5 mV. En effectuant cinq nouvelles purges, la tension chute à 11,6 mV. Il semble que ces nouvelles purges induisent l'apparition de petites gouttelettes d'eau dans la cellule, ce qui suppose que la purge précédente n'était pas suffisante pour sécher totalement l'échantillon. Ces gouttelettes pourraient perturber les effets de diffraction et/ou de propagation lumineuse et ainsi induire une chute de tension mesurée, et ce phénomène pourrait expliquer en partie les fluctuations de tension observées lors des essais préliminaires. Ensuite, en alternant des mesures sans ou avec purge (cinq fois), on observe une remontée de la tension qui tend finalement à se stabiliser. Dans cette tendance, on ne note aucune incidence des nouvelles purges, ce qui semble traduire une évaporation naturelle des gouttelettes d'eau. Après reprise des essais 24 heures plus tard, on retrouve la valeur de tension mesurée la veille, et cette valeur reste stable indépendamment de la mise en œuvre de nouvelles purges. Ces essais indiquent ainsi la possibilité d'aboutir à une valeur de tension reproductible dans l'air (dans une barre d'erreur de $\pm 2\%$), ceci en actionnant suffisamment la seringue avant les mesures, i.e. une dizaine de purges.

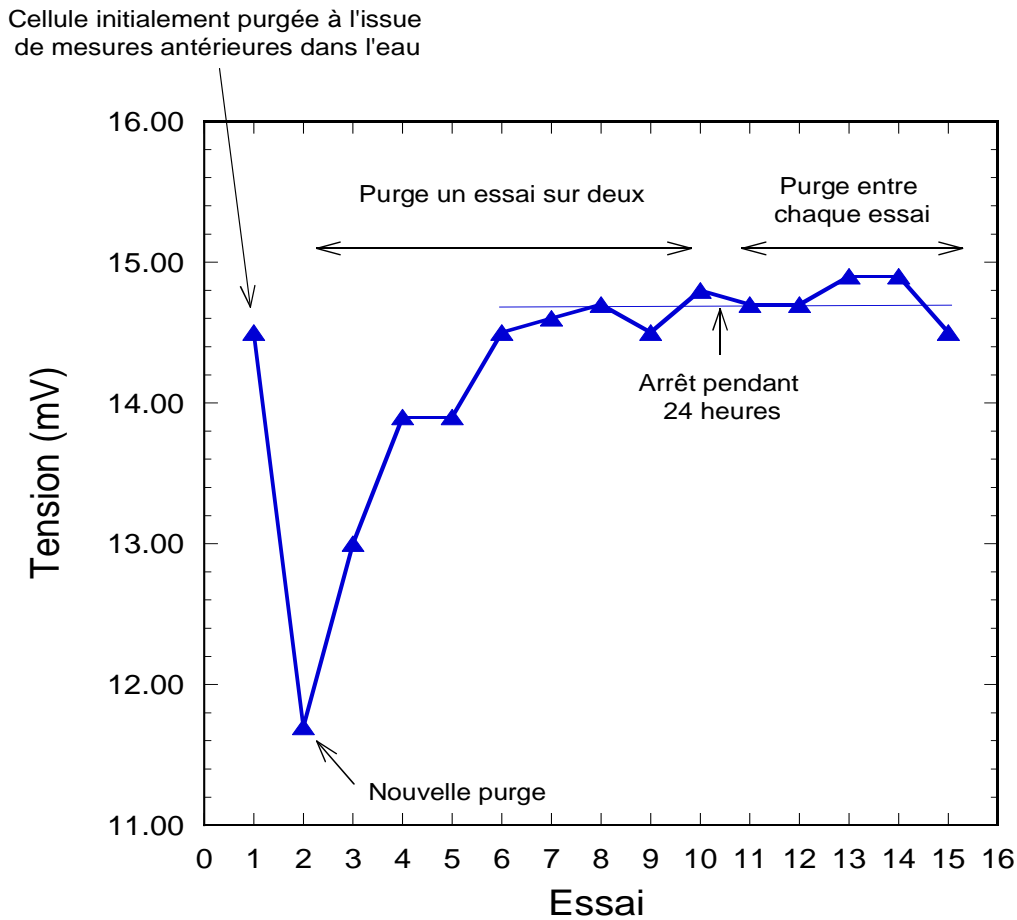


Figure VI. 9 : Essais à l'air en cellule micro-fluidique.

La figure VI. 10 illustre de nouveaux essais cette fois-ci effectués dans l'eau, chaque mesure étant réalisée toutes les deux minutes. Après avoir actionné cinq fois la seringue pour aspirer l'eau dans la cellule (l'opération dure une cinquantaine de secondes), on note une chute de la tension vs celle mesurée préliminairement à l'air. La tension remonte ensuite lentement et semble vouloir se rapprocher de celle mesurée à l'air. Même si le phénomène n'est pas clairement expliqué, il apparaît que les cinq premières aspirations ne sont pas suffisantes pour stabiliser le signal mesuré dans l'eau. Après cinq nouvelles aspirations, la tension chute de nouveau, beaucoup plus fortement cette fois-ci, pour atteindre une valeur d'environ 8 mV. Cette valeur reste ensuite stable dans une barre d'erreur de +/-2%. Cinq nouvelles aspirations ne modifient pas cette tendance et la tension garde une valeur stable au cours du temps. Enfin, après avoir actionné la seringue une dizaine de fois pour purger et sécher la cellule, on retrouve le signal mesuré initialement à l'air. Ces essais indiquent donc la possibilité d'alterner des mesures fiables à l'air et dans l'eau en adoptant un nombre suffisant de purges et d'aspirations d'eau, soit une dizaine d'opérations dans les deux cas.

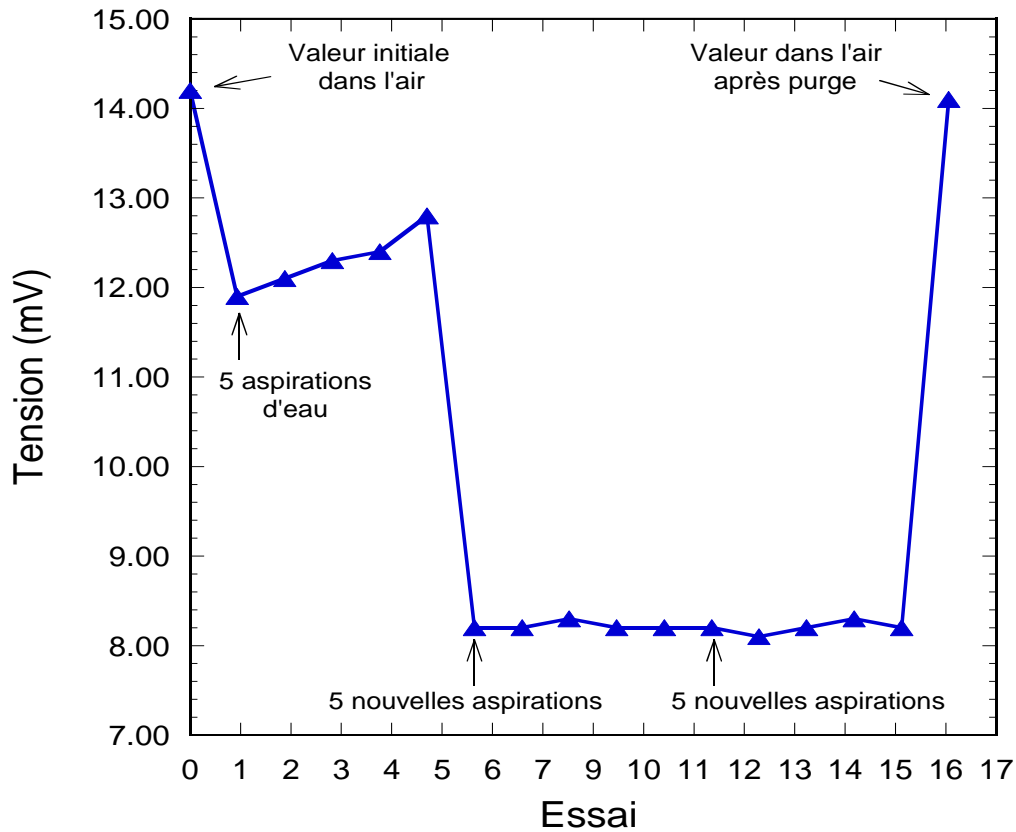


Figure VI. 10 : Essais dans l'eau en cellule micro-fluidique.

La figure VI. 10 confirme toutefois nos observations antérieures, à savoir qu'on obtient toujours un signal mesuré dans l'eau qui est inférieur à celui mesuré à l'air, i.e. une tendance inverse à celle attendue. En passant des mesures à l'air à des mesures dans l'eau, on modifie l'indice de réfraction du milieu environnant (de 1,00 à l'air à 1,33 dans l'eau). Cette modification pourrait donc avoir une incidence sur le phénomène de diffraction et sur l'injection du signal d'excitation dans l'axe du guide. Dans la logique des expérimentations antérieures réalisées à l'air, l'angle d'incidence de la fibre excitatrice était jusqu'à présent resté fixé à 55° vs la verticale pour les mesures dans l'eau, mais le changement de milieu environnant aurait pu nécessiter une nouvelle optimisation de cette incidence. Des simulations optiques dans l'eau (non illustrées ici), identiques à celles figurant en annexe 1 pour de l'air, ont toutefois montré que, à la longueur d'onde de 460 nm, le couplage optimal entre le réseau et le guide correspond à un angle d'incidence de 57°, i.e. à des angles d'incidence significativement comparables lorsque les mesures sont effectuées dans l'air ou dans l'eau. Ceci a été vérifié expérimentalement dans une configuration simplifiée où les mesures ont été effectuées sans cellule micro-fluidique (les intensités de fluorescence ne sont donc pas comparables avec celles de la figure VI. 10). Pour cela, une goutte d'eau a été comprimée sous la face active de l'échantillon et des

mesures de fluorescence en régime guidé ont été effectuées selon différentes incidences, toujours en excitant l'échantillon à partir de sa face arrière. La goutte d'eau a été renouvelée à chacune des incidences étudiées pour éviter tout artefact d'évaporation. La figure VI. 11 montre clairement que le maximum d'intensité détectée est obtenu pour une incidence comprise entre 55 et 60°, soit une valeur très proche de celle adoptée pour les mesures à l'air.

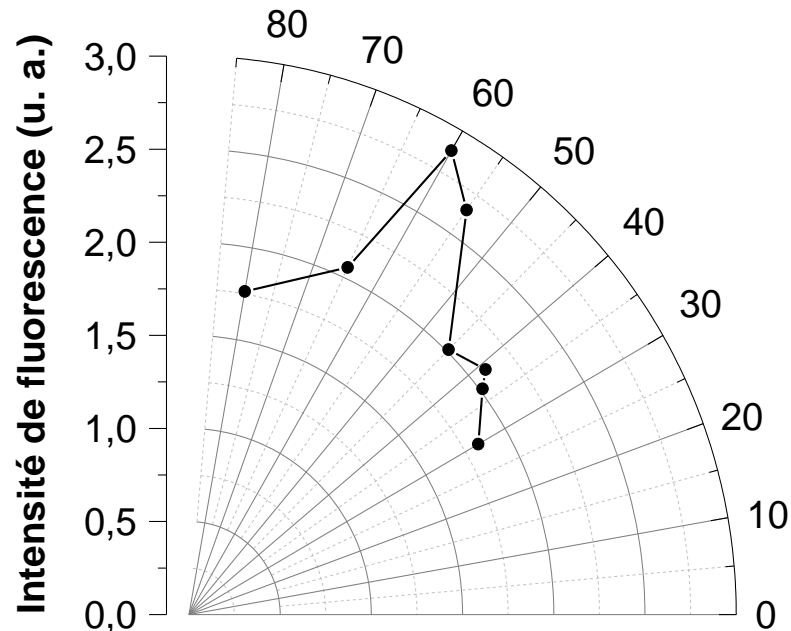


Figure VI. 11 : Mesures de fluorescence en régime guidé dans l'eau pour différentes incidences angulaires de la fibre excitatrice.

Si la modification d'indice liée au changement de milieu environnant ne semble pas avoir d'incidence significative sur l'angle d'excitation optimal, cette modification peut toutefois influencer l'efficacité de couplage de ce signal entre le réseau d'entrée et le guide canal ou encore celle du découplage du signal d'émission entre le guide et le réseau de sortie. Cette modification peut également avoir une incidence sur le confinement des signaux d'excitation et d'émission dans le cœur du guide et donc sur l'efficacité de propagation de ces signaux. Tous ces effets pourraient affecter l'intensité du signal détecté par la photodiode mais, par manque de temps, ces hypothèses n'ont pas pu faire l'objet d'études spécifiques. Toutefois, afin de nous affranchir d'une éventuelle influence de la modification d'indice, il nous a semblé logique de terminer ce travail en ne modifiant plus cet indice et en effectuant cette fois-ci uniquement des tests dans de l'eau dont la teneur en OD serait modifiée selon les principes évoqués précédemment dans ce chapitre. C'est ce qui est analysé dans le paragraphe suivant.

4. Nouvelles mesures et discussion

Au vu de ce qui précède, de nouvelles mesures ont été effectuées en cellule micro-fluidique. Auparavant, nous avons jugé utile d'opérer des modifications supplémentaires en vue d'optimiser le design de notre cellule. Au cours des expérimentations, nous nous sommes en effet aperçus que la réduction des dimensions de la cavité de cette cellule, à la base des optimisations décrites dans le premier paragraphe de ce chapitre (problématiques d'apparition de bulles d'air après injection d'eau), nuisait à un bon contrôle d'alignement du guide dans la cellule (lequel se fait visuellement à travers une caméra). Cette observation n'a probablement aucune incidence sur les problématiques évoquées au paragraphe précédent, mais elle va forcément impacter la reproductibilité des mesures effectuée lorsque l'on change l'échantillon à sonder. De nouveaux essais ont donc été réalisés afin de définir un design de cellule adapté à un meilleur contrôle de l'alignement et donc de la reproductibilité des mesures de fluorescence en régime guidé. Ces essais nous ont conduit tout d'abord à concevoir une cavité en losange (en vue de dessus) en augmentant sa largeur de 1 mm (largeur antérieure) à 1,43 mm en son centre (figure VI. 12a). Cet élargissement a permis de grandement améliorer le contrôle d'alignement, mais l'augmentation du volume de la cavité en décaoulant a de nouveau conduit à l'apparition de bulles d'air après injection d'eau. Ce problème a finalement été solutionné en réduisant la hauteur de la cavité de 1 mm à 0,45 mm (figure VI. 12b).

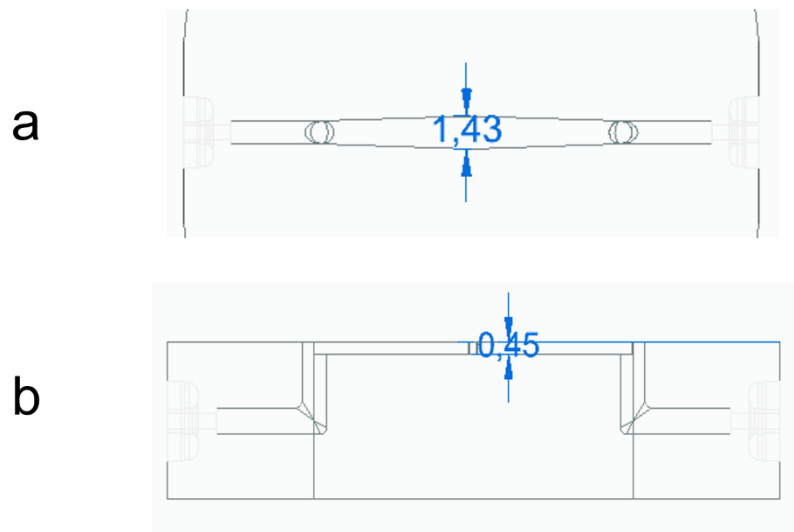


Figure VI. 12 : Optimisation du design de la cellule schématisée en vue de dessus (a) et en coupe transverse (b).

Cette nouvelle cellule a été exploitée dans le test qui suit. Deux séries de mesures de fluorescence ont été effectuées avec une incidence de la fibre excitatrice fixée à 55° ou 57°, soit les conditions théoriques optimales correspondant respectivement à des mesures dans l'air ou dans l'eau. Pour les deux séries, une mesure a tout d'abord été réalisée à l'air puis dans de l'eau pure après remplissage de la cellule selon le protocole décrit au paragraphe 3. Après une nouvelle purge, une deuxième mesure a été réalisée à l'air, puis la cellule a de nouveau été remplie d'eau qui avait préalablement été soumise à un bullage d'azote pendant plusieurs heures selon le protocole décrit au paragraphe 2.3. Une mesure par sonde électrochimique a montré que ce bullage prolongé conduit à

une concentration d'oxygène très faible d'environ 0,2 mg/L. Une nouvelle mesure de fluorescence a été effectuée dans ces conditions d'eau appauvrie en oxygène, suite à quoi une nouvelle mesure par sonde électrochimique a montré que la concentration d'OD n'avait pas évolué, puis la cellule a de nouveau été purgée pour réaliser une dernière mesure à l'air. Les résultats de ce test sont illustrés dans la figure VI. 13. On remarque tout d'abord sans surprise que le faible changement d'incidence angulaire ne modifie pas significativement les mesures (au maximum de 3%). Pour chaque incidence, les mesures à l'air sont également très reproductibles, ce qui valide de nouveau le protocole expérimental décrit au paragraphe 3 et la fiabilité de nos mesures de fluorescence. Par ailleurs, on note encore une fois une chute anormale de l'intensité de fluorescence lorsque les mesures sont effectuées dans de l'eau, et les valeurs mesurées dans de l'eau pure et de l'eau après bullage d'azote sont totalement similaires. Ce résultat ne concorde pas avec l'effet attendu car, l'eau pure étant beaucoup plus riche en oxygène (8 à 9 mg/L) qu'après bullage (0,2 mg/L) et l'indice de réfraction étant supposé inchangé dans les deux cas, le principe d'extinction de la fluorescence devrait conduire à une intensité plus faible dans de l'eau pure.

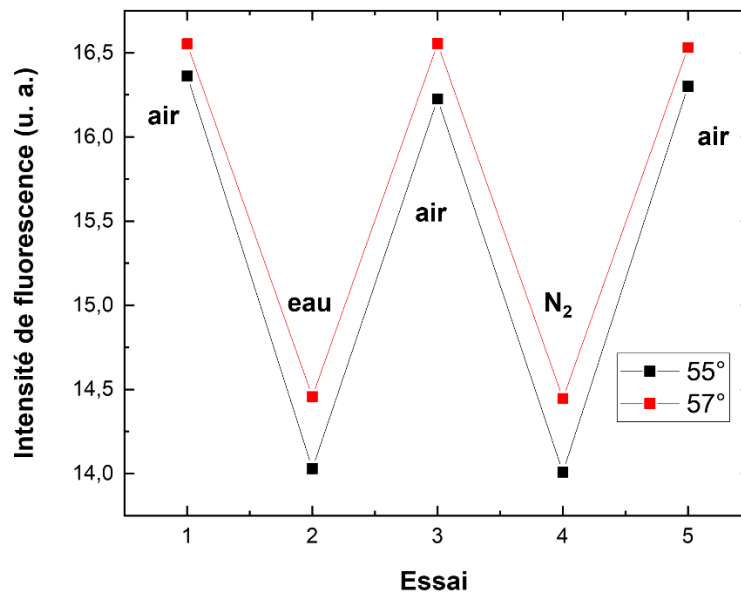


Figure VI. 13 : Cyclages alternant des mesures de fluorescence à l'air, dans de l'eau pure et dans de l'eau après bullage d'azote.

En résumé, toutes les mesures décrites dans ce chapitre ont systématiquement montré des tendances inverses à celles attendues lorsqu'on fait varier la teneur en oxygène du milieu environnant. Plusieurs facteurs peuvent être incriminés. Tout d'abord, nous avons constaté au cours de nos expérimentations que la résine utilisée pour fabriquer notre cellule micro-fluidique fluoresce dans le visible. Cette fluorescence n'a pas pu être éliminée même en utilisant un filtre passe-bas avec une longueur d'onde de coupure de 600 nm (filtre utilisé pour les mesures illustrées dans la figure VI. 13), l'utilisation d'un filtre avec une longueur d'onde de coupure plus élevée étant proscrite puisque cela aurait tronqué excessivement le signal de fluorescence du Rudpp. Le signal de la résine est donc détecté par la photodiode conjointement avec celui émis par le fluorophore et il peut même prédominer sur ce dernier. Par ailleurs, nous ne savons pas comment ces deux signaux peuvent

interagir en nuisant finalement à l'émission du Rudpp, interaction qui pourrait à son tour être conditionnée par la teneur en oxygène du milieu environnant. Malgré tous les intérêts de notre résine, exposés au paragraphe 1 de ce chapitre, il est donc possible que son choix ne soit pas judicieux. Il serait ainsi utile par la suite d'étudier de nouvelles cellules fabriquées à partir d'une résine ne fluoresçant pas, ce qui n'a pas pu être réalisé dans ce travail par manque de temps.

Toutefois, dans le cas où il n'y aurait pas d'interaction nuisible entre la fluorescence de la cellule et celle émise par le fluorophore, un autre scénario est également à considérer. Il est possible que le Rudpp encapsulé dans le guide ne soit pas en contact par l'oxygène environnant qui n'influencerait donc pas l'émission du fluorophore. Dans ce cas, les variations de fluorescence lorsqu'on passe de mesure dans l'air à des mesures dans l'eau pourraient être uniquement liées à la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux. De ce point de vue, il est intéressant de constater la très bonne similarité entre les mesures réalisées dans l'eau pure et de l'eau après bullage d'azote (milieux de même indice), ce qui confirme toujours plus la reproductibilité de nos mesures de fluorescence mais ne répond évidemment pas à nos objectifs applicatifs. Rappelons que, lors des études antérieures menées dans le cadre de la thèse de M. Bonnel, l'interaction entre l'oxygène et le Rudpp encapsulé dans une résine TiBzAc pleine plaque (non structurée) avait clairement été mise en évidence. Mais l'impossibilité de graver des réseaux uniformes et reproductibles en utilisant le protocole antérieur nous a conduit dans ce travail à modifier fortement les conditions expérimentales (cf chapitre III). Ces modifications ont aussi conduit à des architectures parfaitement stables dans l'eau, i.e. ne se délaminant pas. Cette stabilité a été confirmée par des intensités de fluorescence reproductibles lors de mesures cumulées dans l'eau avec un même échantillon au cours d'une période d'un an. Une hypothèse serait toutefois que notre protocole optimisé conduit à des guides trop densifiés qui ne seraient plus compatibles avec la pénétration de l'eau dans leur épaisseur et la sensibilisation de la fluorescence du Rudpp par l'OD. Au vu de cette hypothèse, il serait utile de reprendre le protocole expérimental pour trouver un compromis entre i/ une gravure fiable des réseaux de diffraction et une bonne stabilité chimique de notre architecture et ii/ des guides suffisamment peu densifiés pour permettre une pénétration efficace de l'eau dans leur épaisseur. Ici encore, ces aspects n'ont pas pu être étudiés dans le cadre de ce travail.

5. Conclusion

Ce chapitre a présenté de nombreuses études ayant permis de mettre au points différents aspects essentiels au vu des objectifs de ce travail de thèse :

- Optimisation d'une cellule micro-fluidique compatible avec l'intégration de notre architecture guide canal - réseaux de diffraction en vue de mesures de fluorescence en milieu aqueux et en régime guidé.
- Protocole de mesure en cellule micro-fluidique permettant d'alterner des mesures dans des milieux à concentration d'OD variable.
- Protocole de mesure par sonde électrochimique permettant de contrôler des milieux aqueux à teneur variable en OD.

Chap. VI Intégration de l'architecture guidante dans un système micro-fluidique

Malgré toutes ces avancées, il ne nous a toutefois pas été possible d'établir une relation cohérente entre nos mesures de fluorescence et des variations de concentration en OD. L'analyse des résultats montre en effet qu'il existe encore de nombreux facteurs à considérer et qui devront faire l'objet d'optimisations ultérieures pour atteindre cet objectif.

Bibliographie

- [1] A. Mata, A. J. Fleischman, et S. Roy, « Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems », *Biomed Microdevices*, vol. 7, n° 4, p. 281-293, déc. 2005, doi: 10.1007/s10544-005-6070-2.
- [2] A. Piruska *et al.*, « The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation », *Lab Chip*, vol. 5, n° 12, p. 1348, 2005, doi: 10.1039/b508288a.
- [3] *Formlabs*. <https://dental.formlabs.com/store/form-3bl-dental-package/#/>
- [4] D. A. Chang-Yen, Y. Lvov, M. J. McShane, et B. K. Gale, « Electrostatic self-assembly of a ruthenium-based oxygen sensitive dye using polyion–dye interpolyelectrolyte formation », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 87, n° 2, p. 336-345, déc. 2002, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00267-8.
- [5] *Norland Products*. <https://www.norlandprod.com/adhesives/NOA86H.html>
- [6] D. A. Chang-Yen et B. K. Gale, « An integrated optical oxygen sensor fabricated using rapid-prototyping techniques », *Lab Chip*, vol. 3, n° 4, p. 297, 2003, doi: 10.1039/b305358j.
- [7] Y. Tian *et al.*, « Dually fluorescent sensing of pH and dissolved oxygen using a membrane made from polymerizable sensing monomers », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 147, n° 2, p. 714-722, juin 2010, doi: 10.1016/j.snb.2010.03.029.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse visait à proposer et étudier une technologie de transduction optique innovante constituant le cœur d'une nouvelle génération de capteur CO. Plusieurs paramètres physicochimiques peuvent être adressés tels que l'oxygène dissous ou le pH. A titre de modèle applicatif, nous avons fait le choix ici d'étudier spécifiquement une configuration adaptée à la détection d'oxygène dissous à l'aide d'un complexe de ruthénium, le Rudpp. Ce complexe est un fluorophore dont la sensibilité à l'OD est basée sur un mécanisme d'extinction de fluorescence. Nous avons donc mis au point un dispositif miniaturisé en intégrant une architecture fluorescente dans un système micro-fluidique. Cette architecture, inspirée de la littérature et basée sur les principes de l'optique guidée, est composée d'un guide d'onde canal dopé avec le Rudpp et doté à chaque extrémité de réseaux de diffraction. Dans cette configuration, le guide d'onde canal doit permettre de confiner la lumière en hauteur et en largeur et de propager axialement les signaux d'excitation et d'émission. Les réseaux de diffraction doivent quant à eux permettre une injection efficace du signal d'excitation dans le cœur du guide d'onde canal et une extraction efficace du signal d'émission vers un photodétecteur. Le procédé sol-gel est l'instrument clé utilisé dans ce travail pour élaborer les différentes composantes de l'architecture proposée, ce qui constitue toute l'originalité de la thèse.

La réalisation de notre architecture a dans un premier temps nécessité la maîtrise de chaque étape du procédé d'élaboration et la validation des performances. Tout d'abord, nous avons utilisé une résine sol-gel tout inorganique à base de TiO_2 selon des procédures développées antérieurement dans le groupe CLeFS du LMGP. Cette résine est obtenue en complexant le précurseur sol-gel de titane (TIPT) avec l'agent photosensible BzAc. Les caractérisations par ellipsométrie spectroscopique, spectrophotométrie et AFM ont montré par le passé que cette résine TiBzAc en couche mince présente un indice de réfraction élevé aux longueurs d'onde considérées dans ce travail, ainsi qu'une bonne qualité optique et homogénéité de surface avec une rugosité inférieure au nanomètre. Cette couche mince est destinée à encapsuler le fluorophore Rudpp avec un taux de dopage de 1mM. La photosensibilité du complexe TiBzAc a permis également l'extrapolation de cette résine à des guides d'onde canaux (dopés au Rudpp) et des réseaux de diffraction (non dopés) selon une procédure de photogravure en une seule étape lithographique (insolation sélective / développement).

La photogravure séparée des guides et des réseaux de diffraction a débouché sur une procédure expérimentale conduisant à notre architecture micro-structurée fluorescente et mettant en évidence tout le potentiel de la résine photo-gravable TiBzAc. Différentes études ont été effectuées pour optimiser cette architecture et assurer la reproductibilité de ses composantes (profil, hauteur, largeur et périodicité). Ces efforts ont plus particulièrement porté sur les réseaux de diffraction dont la faible dimensionnalité (largeur / périodicité de $1 \mu\text{m} / 2 \mu\text{m}$) complique le protocole expérimental. Leur développement dans l'éthanol constitue en particulier une étape critique très dépendante des autres étapes du protocole (prétraitement et post-traitement). Le développement est également conditionné par l'hygrométrie atmosphérique tout au long de l'année dans la salle d'expérimentation. Il s'ensuit un développement nécessitant un contrôle visuel minutieux de la part de l'opérateur. Ces études ont grandement facilité la compréhension des mécanismes conduisant au développement de

Conclusion générale et perspectives

réseaux de diffraction reproductibles. Un protocole de dépôt et de gravure a finalement été mis en place permettant i/ d'obtenir des réseaux diffractant et des guides canaux uniformes, d'environ 250nm de hauteur, ceci sur une longueur d'environ 2 centimètres, et ii/ d'accroître la stabilité chimique de la résine TiBzAc et ainsi s'affranchir de sa délamination en milieu aqueux.

Sur la base de ces résultats, nous avons réalisé des premières mesures de fluorescence à l'air en utilisant une architecture simplifiée comprenant des réseaux de diffraction gravés seulement en entrée du guide canal. Les études expérimentales ont été supportées par des simulations optiques et des calculs mathématiques simples, et la bonne concordance entre toutes ces études et analyses a permis de définir les meilleures conditions d'injection et de propagation de la lumière dans l'axe du guide. Deux moyens de détection de la fluorescence ont été employés, en utilisant une caméra ou une photodiode, ceci dans une configuration « face avant » ou « face arrière ». Dans tous les cas, les résultats ont conduit à une première validation de la fonctionnalité de notre architecture.

L'application visée dans ce travail nécessitant l'intégration de notre architecture dans un système micro-fluidique, il était important d'extrapoler les études précédentes à une configuration face arrière à double réseau où le signal d'excitation est de nouveau injecté via les réseaux par la face arrière du substrat de verre et où le signal d'émission se propageant dans le guide sur la face avant est extrait par un deuxième réseau de diffraction pour être détecté par la face arrière. Dans cette nouvelle configuration, le guidage du signal de fluorescence émis par le Rudpp encapsulé dans le guide a tout d'abord été validé visuellement puis quantifié par une photodiode. Il est apparu que, contrairement à la configuration étudiée précédemment qui mettait en évidence de fortes pertes de propagation, ces pertes semblent grandement atténuées dans la nouvelle configuration étudiée ici. Ces études ont finalement validé le principe de fonctionnement de notre architecture fluorescente à double réseau et permis de mettre en place une configuration de mesure de fluorescence en régime guidé adaptée à une intégration en cellule micro-fluidique.

Nous avons finalement étudié la possibilité de détecter le signal de fluorescence en utilisant un dispositif complet incluant un système micro-fluidique en vue de réaliser des mesures en milieu aqueux. Une cellule micro-fluidique a été fabriquée par impression 3D à l'aide d'une résine commerciale spécifiquement adaptée à ce mode d'impression. La conception de la cellule a été optimisée en prenant en compte trois problématiques importantes : la présence de bulles d'air dans le milieu aqueux (un problème majeur en micro-fluidique), l'étanchéité du système cellule-échantillon, et la possibilité d'assurer un bon alignement du guide canal dans la cellule. L'intégration dans cette cellule d'un guide de 200 μm de large, dopé avec le fluorophore et doté en entrée et en sortie de réseaux de diffraction espacés de 2 mm, a permis de réaliser des premières mesures de fluorescence sur plusieurs cycles en milieu aqueux à teneur en OD variable (maîtrisée par un protocole de mesure par sonde électrochimique spécifiquement adapté dans ce travail) et dans l'air, et permettant de valider le dispositif et la configuration de mesure par fluorescence en régime guidé et en cellule micro-fluidique.

Au final, ce travail a débouché sur de nombreuses avancées originales :

- Mise au point d'un protocole d'élaboration par voie sol-gel conduisant à des architectures fluorescentes guide canal - réseaux de diffraction reproductibles et uniformes sur des surfaces de large dimension et stables dans l'eau sur le long terme.

Conclusion générale et perspectives

- Mise au point de différents protocoles de mesure en régime guidé conduisant à des intensités de fluorescence reproductibles.
- Conception et optimisation d'une cellule micro-fluidique et d'une procédure expérimentale compatibles avec l'intégration de notre architecture et permettant d'alterner de façon reproductible des mesures d'intensité de fluorescence en régime guidé dans des milieux à teneur en OD variable.
- Mise au point d'un protocole de mesure par sonde électrochimique permettant de contrôler des milieux aqueux à concentration en OD variable qui pourront servir à des calibrations pour de futures mesures de fluorescence.

Ces avancées constituent des briques essentielles en vue d'étudier une architecture compatible avec la détection d'OD par des mesures de fluorescence en régime guidé et en milieu aqueux. Toutefois, pour atteindre cet objectif, il reste encore plusieurs facteurs à étudier et optimiser, ce qui introduit des perspectives de poursuite à court terme de ce travail de thèse.

- Comme expliqué à la fin du chapitre VI, il sera tout d'abord intéressant de tester la fabrication de cellules micro-fluidiques à partir de nouvelles résines, non fluorescentes, mieux adaptées à l'intégration de notre architecture et à des mesures fiables de fluorescence en milieu aqueux.
- De même, il sera utile de reprendre le protocole d'élaboration de notre architecture sol-gel pour définir un compromis judicieux entre i/ une gravure fiable des réseaux de diffraction et une bonne stabilité chimique de l'architecture dans l'eau et ii/ des guides suffisamment peu densifiés pour permettre une pénétration efficace de l'eau dans leur épaisseur et donc une détection de l'OD par des mesures de fluorescence.
- Il est connu que des matrices sol-gel hydrophobes démontrent une perméabilité accrue à l'OD moléculaire tout en s'opposant à la pénétration de l'eau liquide dans leur épaisseur [1]. Le groupe CLeFS dispose d'un large savoir-faire en matière de couches minces sol-gel (super-)hydrophobes, lequel pourrait être mis à profit pour parfaire la fonctionnalité de notre architecture. Ceci nécessitera toutefois de nouvelles études, potentiellement consommatrices de temps, visant à adapter notre protocole d'élaboration à une résine TiBzAc à la fois hydrophobisée et photo-gravable.

D'autres perspectives peuvent être envisagées à plus long terme. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes en effet intéressés à deux aspects modèles, l'analyte OD en solution aqueuse et une détection par mesure de fluorescence. D'autres options peuvent toutefois être considérées concernant ces deux aspects et en exploitant la robustesse de notre architecture sol-gel :

- L'analyte OD en solution aqueuse par mesure de fluorescence n'est pas nécessairement le choix le plus simple à étudier et des applications et analytes alternatifs pourraient être considérés comme par exemple le suivi du pH en milieu biologique. L'élaboration de capteurs par voie sol-gel dévolus à cette application a déjà été décrite dans la littérature [2], et le groupe CLeFS du LMGP dispose déjà d'un savoir-faire dans ce domaine (pour des couches minces non structurées), lequel pourrait être extrapolé à notre architecture fluorescente.
- Une détection n'impliquant pas des mesures de fluorescence peut également être considérée, toujours en configuration guidée exploitant notre architecture, par exemple en étudiant des capteurs par onde évanescente tirant profit du haut indice de réfraction de notre résine sol-gel TiBzAc. Ce type de capteur met en œuvre la courte distance d'interaction (quelques centaines de

Conclusion générale et perspectives

nanomètres) avec l'analyte à sonder dilué en solution aqueuse. On peut en citer deux exemples mettant à profit une approche sol-gel : i/ des capteurs basés sur le changement de l'indice effectif du mode propagé lorsque le milieu environnant est modifié par la présence d'un analyte [3], et ii/ des capteurs où le champ évanescent sert à exciter un analyte muni d'un marqueur fluorescent dont l'émission est ensuite mesurée à l'aide d'un photodétecteur [4]. Ces capteurs ont en particulier souvent été proposés pour des applications biochimiques ou biologiques.

L'IMEP-LAHC peut être intéressé par ces options. Ce laboratoire dispose d'un savoir-faire reconnu dans l'élaboration de guides d'onde à très hautes performances (par exemple élaborés par échange ionique sur verre). Toutefois, il demeure concerné par des développements à moindre coût ne nécessitant pas obligatoirement des expérimentations en salle blanche, objectifs auxquels notre savoir-faire pourrait répondre seul ou couplé avec les technologies développées à l'IMEP-LAHC.

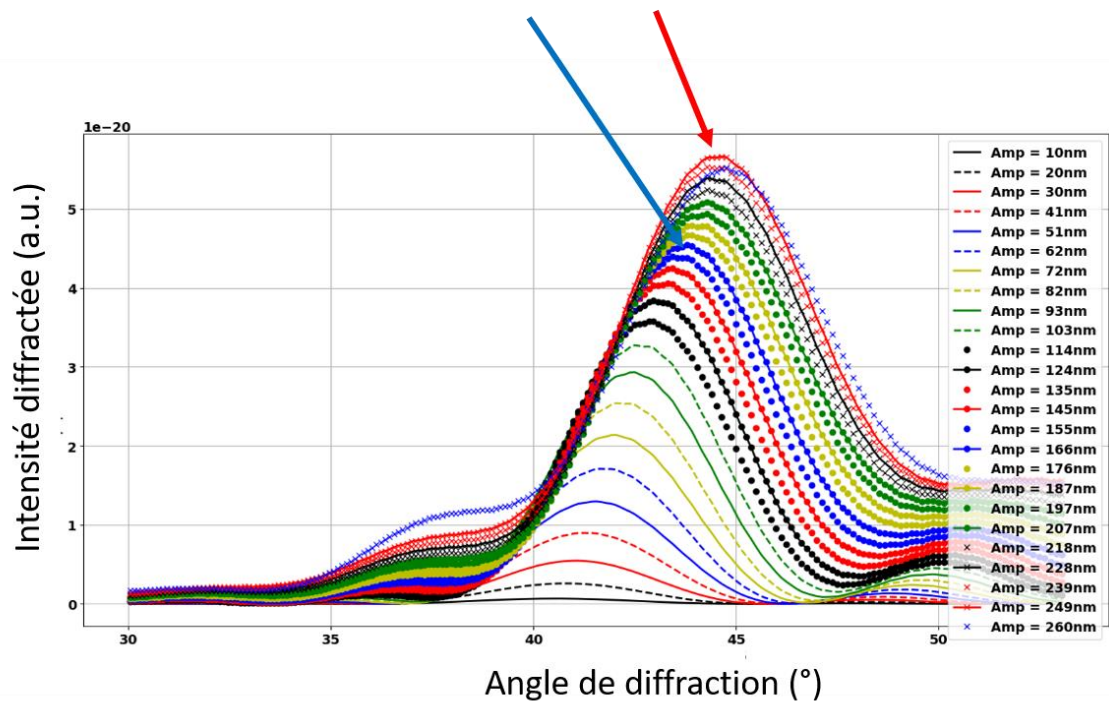
Bibliographie

- [1] J. Estella, D. Wencel, J. P. Moore, M. Sourdain, et C. McDonagh, « Fabrication and performance evaluation of highly sensitive hybrid sol–gel-derived oxygen sensor films based on a fluorinated precursor », *Analytica Chimica Acta*, vol. 666, n° 1-2, p. 83-90, mai 2010, doi: 10.1016/j.aca.2010.03.053.
- [2] D. Wencel, B. D. MacCraith, et C. McDonagh, « High performance optical ratiometric sol–gel-based pH sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 139, n° 1, p. 208-213, mai 2009, doi: 10.1016/j.snb.2008.12.066.
- [3] S. Alberti et J. Jágerská, « Sol-Gel Thin Film Processing for Integrated Waveguide Sensors », *Front. Mater.*, vol. 8, p. 629822, mars 2021, doi: 10.3389/fmats.2021.629822.
- [4] M. Oubaha, A. Gorin, C. McDonagh, B. Duffy, et R. Copperwhite, « Development of a multianalyte optical sol–gel biosensor for medical diagnostic », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 221, p. 96-103, déc. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.06.012.

Annexes

Annexe 1

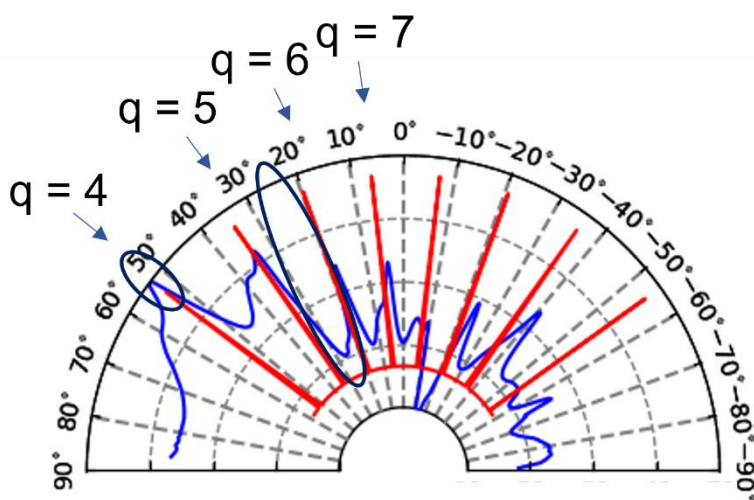
Simulations optiques à la longueur d'onde modèle de 633 nm illustrant l'influence de la hauteur des réseaux de diffraction (variée entre 10 et 260 nm) sur l'angle de diffraction optimal et l'intensité diffractée correspondante. Les flèches indiquent les intensités simulées pour les deux hauteurs de réseaux testées dans ce travail.



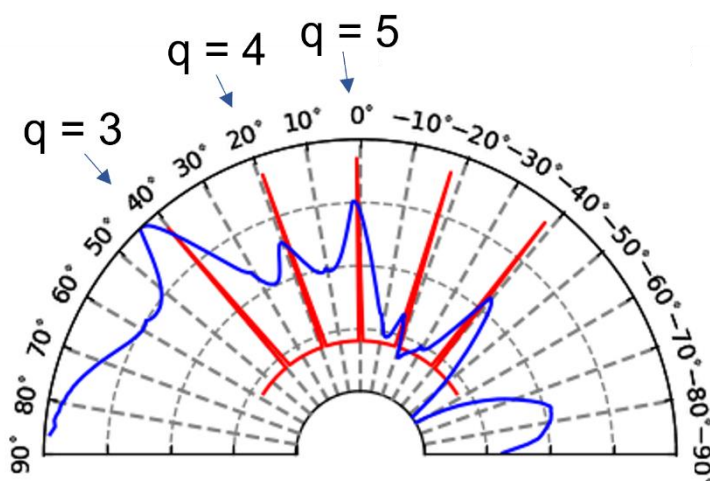
Annexe 2

Simulations optiques (en bleu) illustrant l'influence de l'angle (vs la normale aux réseaux) i / d'injection à la longueur d'onde d'excitation de 460 nm (haut) et i / d'extraction à la longueur d'onde d'émission de 610 nm (bas) sur l'efficacité de couplage de la lumière diffractée avec le cœur du guide. Les traits en rouge indiquent la même influence telle que déduite de la loi des réseaux. Les principaux ordres couplés avec le guide (q) sont indiqués pour les deux longueurs d'onde. Pour la longueur d'onde de 460 nm, les ellipses illustrent les angles choisis pour exciter la fluorescence en mode guidé (55°) ou non (25°).

460 nm



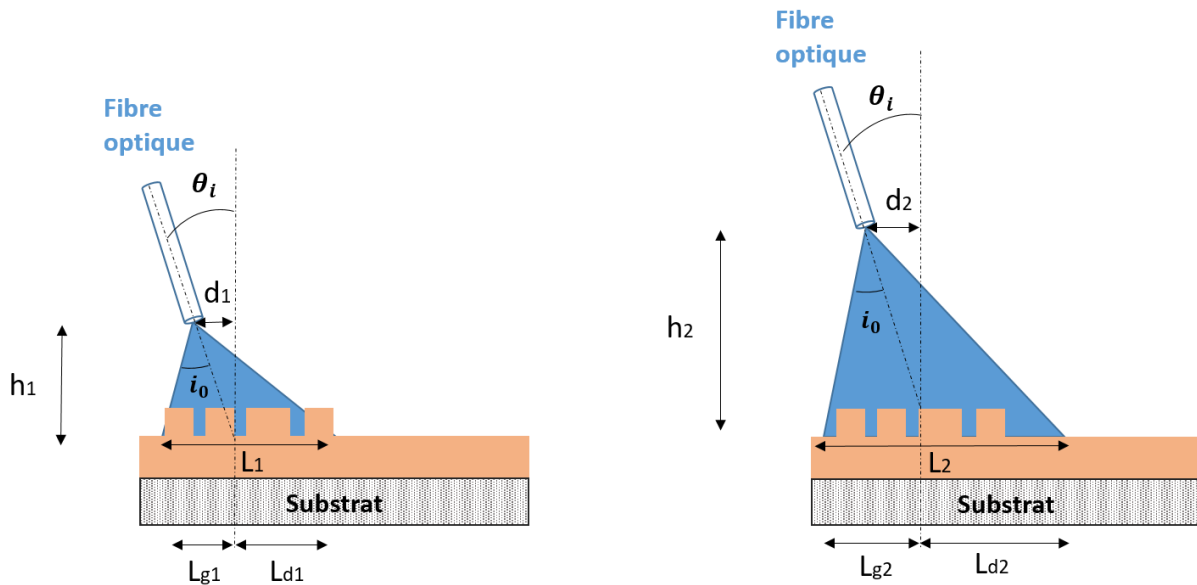
610 nm



Annexe 3

Description analytique de l'injection du faisceau d'excitation en face avant illustrée pour deux hauteurs différentes de la fibre

NB : les échelles linéaires et angulaires ne sont pas respectées pour clarifier les figures.



Calcul analytique en négligeant la hauteur des réseaux ($250 \text{ nm} \ll h$)

$$d = h \cdot \text{tg} \theta_i$$

$$L = h \cdot [\text{tg}(\theta_i + i_0) - \text{tg}(\theta_i - i_0)]$$

$$L_d = h \cdot [\text{tg}(\theta_i + i_0)] - d$$

$$L_g = L - L_d$$

Application numérique pour $i_0 = 7^\circ$ et $\theta_i = 55^\circ$, et en fixant h à $150 \mu\text{m}$

$$d = 214 \mu\text{m}$$

$$L = 116 \mu\text{m}$$

$$L_d = 68 \mu\text{m}$$

$$L_g = 48 \mu\text{m}$$

Annexe 4

Description analytique de l'injection du faisceau d'excitation en face arrière

NB : les échelles linéaires et angulaires ne sont pas respectées pour clarifier la figure et, en raison de la représentation schématique adoptée ici pour plus de clarté ($i_0 > \theta_i$), θ_{ig} , $\theta_{verre(g)}$ et θ_{sg} sont des valeurs négatives prises en compte dans les calculs.

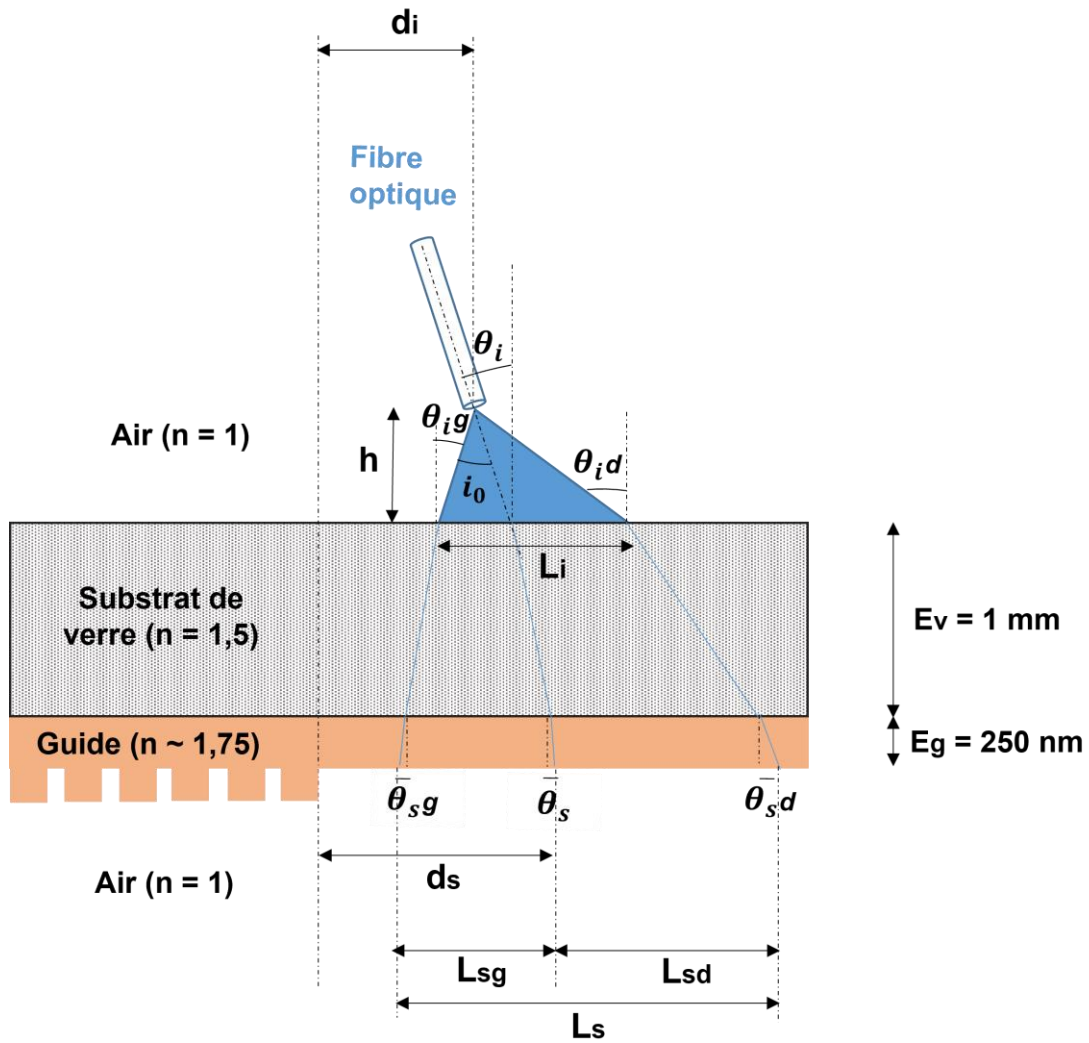
θ_i et θ_s décrivent respectivement l'angle de l'axe du faisceau injecté et du faisceau de sortie (axe de révolution du faisceau ovoïde de sortie) vs la normale ; une notation équivalente est adoptée pour le faisceau traversant le verre (θ_{verre}) mais non représentée sur le schéma pour plus de clarté,

θ_{ig} et θ_{id} (θ_{sg} et θ_{sd}) décrivent respectivement l'angle gauche et droite du faisceau ovoïde d'injection (de sortie) ; des notations équivalentes sont adoptées pour le faisceau traversant le verre ($\theta_{verre(g)}$ et $\theta_{verre(d)}$) mais non représentées sur le schéma pour plus de clarté,

d_i et d_s décrivent respectivement le décalage de la fibre et du faisceau de sortie vs la frontière réseau / guide nu, et h décrit la hauteur de la fibre,

L_i et L_s décrivent respectivement la longueur du faisceau ovoïde d'injection et de sortie,

L_{sg} et L_{sd} décrivent respectivement la longueur gauche et droite du faisceau ovoïde de sortie vs la position de son axe de révolution.



Calcul analytique

$$\theta_{ig} = \theta_i - i_0 \text{ et } \theta_{id} = \theta_i + i_0$$

Loi de Descartes pour θ_{verre} et θ_s (extrapolable au calcul de $\theta_{verre(g)}$, $\theta_{verre(d)}$, θ_{sg} et θ_{sd}) :

$$\sin\theta_{verre} \times 1,5 = \sin\theta_i \times 1 \text{ et } \sin\theta_s \times 1,75 = \sin\theta_{verre} \times 1,5$$

$$\Rightarrow \theta_{verre} = \text{Arcsin}(\sin\theta_i / 1,5) \text{ et } \theta_s = \text{Arcsin}(\sin\theta_i / 1,75)$$

$$d_s = d_i + h \cdot \text{tg}\theta_i + E_v \cdot \text{tg}\theta_{verre} + E_g \cdot \text{tg}\theta_s$$

$$L_i = h \cdot [\text{tg}(\theta_i + i_0) - \text{tg}(\theta_i - i_0)]$$

$$L_s = L_i + E_v \cdot [\text{tg}\theta_{verre(d)} + \text{tg}\theta_{verre(g)}] + E_g \cdot [\text{tg}\theta_{sd} + \text{tg}\theta_{sg}]$$

$$L_{sd} = h \cdot \text{tg}\theta_{id} + E_v \cdot \text{tg}\theta_{verre(d)} + E_g \cdot \text{tg}\theta_{sd} - (h \cdot \text{tg}\theta_i + E_v \cdot \text{tg}\theta_{verre} + E_g \cdot \text{tg}\theta_s)$$

$$L_{sg} = L - L_{sd}$$

Application numérique pour $i_0 = 7^\circ$ et $\theta_i = 55^\circ$, et en fixant respectivement h et d_j à $30 \mu\text{m}$ et $1150 \mu\text{m}$

$$d_s = 1975 \mu\text{m}$$

$$L_s = 200 \mu\text{m}$$

$$L_{sd} = 102 \mu\text{m}$$

$$L_{sg} = 98 \mu\text{m}$$

Annexe 5

Protocole de mesure de la concentration d'oxygène dissous dans l'eau

NB : Le protocole inclut des mesures avec bullage d'azote dans l'eau ; pour des mesures sans bullage, passer directement de l'étape 4 à l'étape 8.

1ère étape :

Préparer la bouteille principale (récipient de mesure) : nettoyage avec acétone, éthanol (sous ultrasons) et eau distillée, puis séchage.

2ème étape :

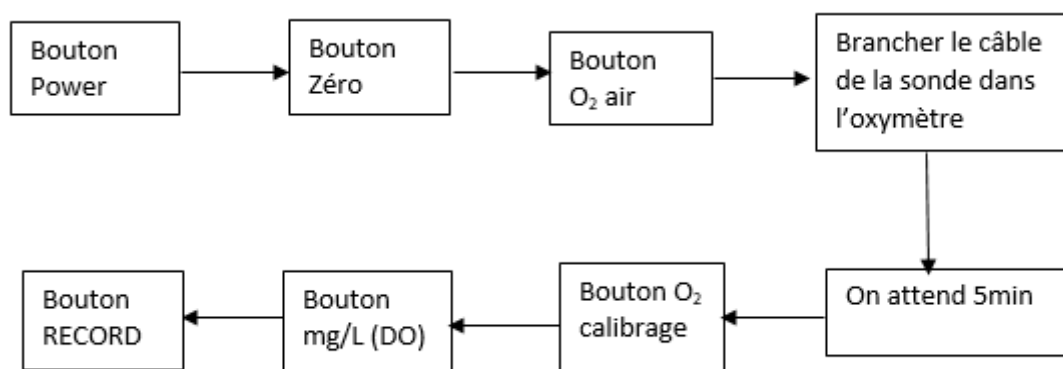
Remplir la sonde avec l'électrolyte pour une première expérimentation.

Remarque importante :

Avant chaque nouvelle expérimentation, vérifier le niveau d'électrolyte et le réajuster si nécessaire.

3ème étape :

Calibration de l'oxymètre => cliquer sur les boutons suivants :



Remarques importantes :

- La calibration est à faire avant chaque nouvelle expérimentation.

- L'oxymètre s'éteint après 10min d'allumage ; après calibration, il est donc nécessaire de cliquer sur le bouton RECORD une nouvelle fois au début des mesures, et l'oxymètre reste alors allumé pendant toute la durée de l'expérimentation.



4ème étape :

Remplir la bouteille secondaire avec l'eau ultrapure, puis introduire la sonde dans la bouteille principale et la fermer de façon étanche avec du parafilm. Ouvrir la vanne 2, laisser passer l'eau ultrapure dans la bouteille principale (vanne 1 ouverte ou fermée pendant le remplissage selon les objectifs expérimentaux) jusqu'au remplissage désiré de la bouteille (entre 0,8 et 1L selon les objectifs), puis fermer la vanne 2.

5ème étape :

Ouverture de la vanne 1 pendant le bullage.

Remarque importante : cette précaution est essentielle pour éviter une surpression excessive pouvant endommager la bouteille principale.

6ème étape :

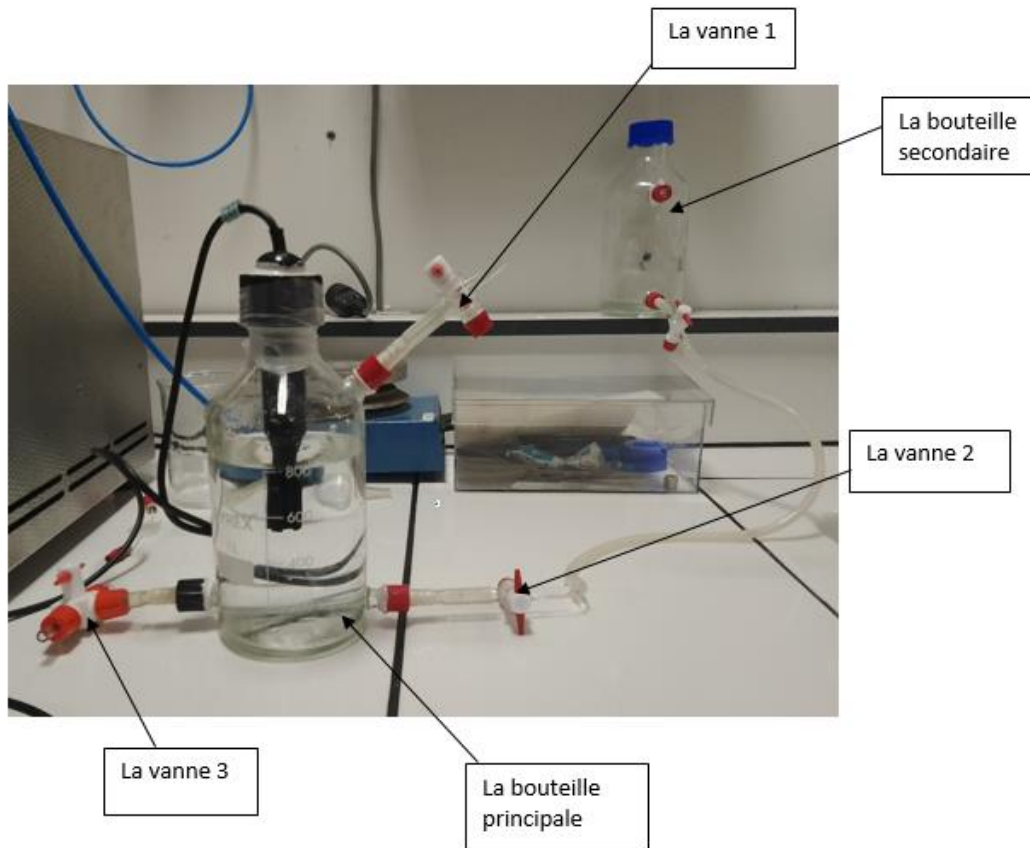
Ouverture de la vanne 3 reliée au tube d'arrivée d'azote puis ouverture de la vanne d'azote (vanne source) située à la sortie de la bouteille d'azote.

7ème étape :

Après bullage d'azote (durée de bullage à déterminer selon les objectifs) :

- a) Fermer la vanne d'azote
- b) Fermer la vanne 3

c) Fermer la vanne 1 (vanne d'évacuation) : ceci permet d'établir dans la bouteille un équilibre oxygène/azote qui ne sera pas perturbé par une entrée d'air via cette vanne.



8ème étape :

Prendre les mesures de la concentration d'oxygène dissous au cours du temps.

9ème étape :

Une fois les mesures effectuées, ouvrir la vanne 1 (évacuation des phases gazeuses) et la vanne 2 (évacuation de l'eau).

Remarque importante :

A la fin de l'expérimentation, la sonde doit être rincée avec l'eau du robinet.

Annexe 6

Concentration d'OD dans l'eau (en mg/L) en équilibre avec de l'air à pression atmosphérique et en fonction des conditions expérimentales (d'après insiteig.com)

Temperature Deg C	Salinity (ppt)					
	0	10	20	30	45	50
0	14.62	13.63	12.71	11.85	10.67	10.31
1	14.22	13.26	12.38	11.55	10.41	10.05
2	13.83	12.91	12.06	11.26	10.15	9.81
3	13.46	12.58	11.75	10.98	9.91	9.58
4	13.11	12.25	11.46	10.71	9.68	9.36
5	12.77	11.95	11.17	10.45	9.46	9.14
6	12.45	11.65	10.90	10.21	9.24	8.94
7	12.14	11.37	10.65	9.97	9.04	8.74
8	11.84	11.10	10.40	9.74	8.84	8.55
9	11.56	10.84	10.16	9.53	8.65	8.37
10	11.29	10.59	9.93	9.32	8.47	8.20
11	11.03	10.35	9.71	9.12	8.29	8.03
12	10.78	10.12	9.50	8.92	8.12	7.87
13	10.54	9.90	9.30	8.74	7.96	7.71
14	10.31	9.69	9.11	8.56	7.80	7.56
15	10.08	9.48	8.92	8.39	7.65	7.42
16	9.87	9.29	8.74	8.22	7.51	7.28
17	9.66	9.10	8.57	8.06	7.37	7.15
18	9.47	8.92	8.40	7.91	7.23	7.02
19	9.28	8.74	8.24	7.76	7.10	6.89
20	9.09	8.57	8.08	7.62	6.97	6.77
21	8.92	8.41	7.93	7.48	6.85	6.65
22	8.74	8.25	7.78	7.34	6.73	6.54
23	8.58	8.10	7.64	7.22	6.62	6.43
24	8.42	7.95	7.51	7.09	6.51	6.32
25	8.26	7.81	7.38	6.97	6.40	6.22
26	8.11	7.67	7.25	6.85	6.29	6.12
27	7.97	7.53	7.12	6.73	6.19	6.02
28	7.83	7.40	7.00	6.62	6.09	5.93
29	7.69	7.28	6.89	6.52	6.00	5.83
30	7.56	7.15	6.77	6.41	5.90	5.74
31	7.43	7.04	6.66	6.31	5.81	5.66
32	7.30	6.92	6.55	6.21	5.72	5.57
33	7.18	6.81	6.45	6.11	5.64	5.49
34	7.06	6.70	6.35	6.02	5.55	5.41
35	6.95	6.59	6.25	5.92	5.47	5.33
36	6.84	6.48	6.15	5.83	5.39	5.25
37	6.73	6.38	6.06	5.75	5.31	5.17
38	6.62	6.28	5.96	5.66	5.23	5.10
39	6.52	6.19	5.87	5.58	5.16	5.03
40	6.41	6.09	5.78	5.49	5.08	4.95
41	6.31	6.00	5.70	5.41	5.01	4.88
42	6.21	5.91	5.61	5.33	4.94	4.81
43	6.12	5.82	5.53	5.25	4.87	4.75
44	6.02	5.73	5.45	5.18	4.80	4.68
45	5.93	5.64	5.37	5.10	4.73	4.61
46	5.84	5.56	5.29	5.03	4.67	4.55
47	5.75	5.47	5.21	4.96	4.60	4.49
48	5.66	5.39	5.13	4.88	4.53	4.42
49	5.58	5.31	5.06	4.81	4.47	4.36
50	5.49	5.23	4.98	4.74	4.41	4.30

Liste des figures

Figure I. 1 : Représentation schématique d'une sonde de Clark.....	6
Figure I. 2 : Représentation de l'absorption et de l'émission en diagramme de Perrin-Jablonski et illustration du déplacement de Stokes.....	8
Figure I. 3 : Schéma explicatif simplifié de la formation de l'oxygène singulet par l'action d'un luminophore.....	9
Figure I. 4 : Représentation graphique de la diminution de l'intensité de luminescence en présence d'oxygène [12].....	11
Figure I. 5 : Représentation d'une fibre optique formée d'un cœur entouré par une gaine.	15
Figure I. 6 : Représentation schématique d'une fibre bifurquée [41].....	16
Figure I. 7 : Représentation schématique d'une fibre modifiée avec une gaine active ou dopée [43].	17
Figure I. 8 : Représentation 3D d'un guide plan à confinement 2D.	17
Figure I. 9 : Propagation des rayons lumineux dans un guide planaire à saut d'indice asymétrique. ...	18
Figure I. 10 : Répartition des profils d'intensité des trois premiers modes TE dans un guide plan symétrique.....	21
Figure I. 11 : Représentation d'une structure asymétrique (air/couche active/verre).....	22
Figure I. 12 : Illustration schématique de l'influence de la réfraction sur la propagation lumineuse. .	22
Figure I. 13 : Représentation 3D d'un guide canal à confinement 2D.....	24
Figure I. 14 : Représentation schématique d'un couplage/découplage de type « butt-coupling » à l'aide d'une fibre optique.....	25
Figure I. 15 : Représentation schématique d'un couplage/découplage par prisme.	26
Figure I. 16 : Représentation schématique d'un couplage/découplage par réseau de diffraction.....	27
Figure I. 17 : Schéma en coupe simplifié d'un réseau de diffraction sur un guide. I représente le faisceau incident, I_0 le faisceau réfléchi d'ordre 0 (sans diffraction), et $I - 1$ et $I + 1$ les faisceaux de premier ordre réfléchis par diffraction dans le superstrat (les faisceaux transmis par diffraction dans le substrat sont aussi à considérer mais ne sont pas illustrés pour clarifier la figure) ; $q = 0$ représente le faisceau non diffracté traversant le guide, et $q = -1$ et $q = +1$ les faisceaux de premier ordre couplés dans le guide par diffraction ; G représente un mode guidé propagatif (un mode guidé dans la direction inverse (mode contra-propagatif) est également à considérer mais non représenté ici pour clarifier la figure).	28
Figure I. 18 : Intensité de la lumière réfléchie par diffraction selon un ordre diffracté donné et selon le milieu environnant le réseau de diffraction.....	29
Figure II. 1 : Etapes du procédé sol-gel.	35
Figure II. 2 : Différentes étapes conduisant du sol à un film d'oxyde dense.	38
Figure II. 3 : Différentes étapes du procédé de spin-coating.	39
Figure II. 4 : Procédure de photolithographie d'un film xérogel photosensible à travers un masque au chrome.	40
Figure II. 5 : Microscope Leica Microsystems.....	41
Figure II. 6 : Principe de fonctionnement d'un AFM en mode "tapping".....	42
Figure II. 7 : Schéma de principe de la profilométrie optique en mode interférométrique.	43
Figure III. 1 : Récapitulatif de la formulation des deux sols amenant au sol mixte TiBzAc.	49
Figure III. 2 : Complexation du TIPT par le BzAc.	50

Figure III. 3 : Procédure lithographique en deux étapes dépôt/insolation d'un guide d'onde canal (a) suivie de celle d'un réseau de diffraction (b); dans (b) la vue a été tournée de 90° dans le plan horizontal [2].	51
Figure III. 4 : Photographie du masque utilisé pour graver les réseaux dans une zone rectangulaire de 5 x 10 mm ² (encadrée en noire) et schéma illustrant les réseaux chromés présents dans cette zone et leur largeur/périodicité.	53
Figure III. 5 : Photographie de la résine TiBzAc photogravée prise de manière à voir les effets de diffraction en lumière blanche en inclinant les échantillons : (a) développement homogène et (b) développement inhomogène.	54
Figure III. 6 : Photographie, images de microscopie optique et profils AFM des réseaux gravés sur un guide canal dans le cas d'un gradient de développement du haut vers le bas.	55
Figure III. 7 : Schéma explicatif de l'hypothèse d'une croûte de surface.	56
Figure III. 8 : Évolution de la durée de développement pour la résine TiBzAc prétraitée à 50°C pendant différents temps.	58
Figure III. 9 : Évolution de la hauteur de réseau en fonction de la durée de prétraitement à 50°C.	59
Figure III. 10 : Analyse structurale d'une résine TiBzAc photogravée sur un substrat de verre en utilisant le nouveau protocole.	60
Figure III. 11 : Nouvelle procédure lithographique en deux étapes dépôt/insolation d'un guide d'onde canal (a) suivie de celle d'un réseau (b); dans (b) la vue a été tournée de 90° dans le plan horizontal.	61
Figure III. 12 : Evolution de la durée de développement en fonction du taux d'humidité ambiante.	63
Figure III. 13 : Evolution de la durée de développement en fonction du taux d'humidité pour les deux programmes de spin-coating étudiés.	67
Figure IV. 1 : Modèle architecturé simplifié étudié dans ce chapitre et comprenant des réseaux de diffraction uniquement en entrée d'un guide d'onde canal.	71
Figure IV. 2 : Spectres de fluorescence mesurés en transmission à travers une couche TiBzAc dopée avec le Rudpp sous excitation à 450 nm de durée variable.	73
Figure IV. 3 : Evolution de l'intensité de fluorescence dans le temps lors d'une excitation discontinue à 450 nm pour une série de guides de largeur variable.	74
Figure IV. 4 : Schéma de principe du banc de mesure utilisé pour mesurer l'intensité de fluorescence en régime guidé.	76
Figure IV. 5 : Photos du banc de mesure : (a) système d'injection du signal d'excitation, (b) échantillon en vue de dessus avec positionnement de la fibre sur le réseau, (c) configuration d'acquisition d'images avec caméra, (d) configuration de mesure d'intensité lumineuse par photodiode	77
Figure IV. 6 : Profils d'intensité mesurés par la caméra pour des guides de 5 mm de longueur. La largeur des guides est 10, 20, 50, 100, 200 et 500 µm. Les rectangles rouges et blancs sont explicités dans le texte.	78
Figure IV. 7 : Profils d'intensité mesurés par la caméra pour des guides de 2 mm de longueur. La largeur des guides est 10, 20, 50, 100 et 200 µm. Les rectangles rouges et blancs sont explicités dans le texte.	79
Figure IV. 8 : Somme des intensités des pixels pour des guides de 5 mm et de 2 mm de longueur en fonction de la largeur des guides.	80
Figure IV. 9 : Influence de la distance verticale entre la fibre d'excitation et les réseaux sur l'intensité d'émission mesurée en sortie de guides de largeur variable.	81
Figure IV. 10 : Schéma de principe de l'optimisation du positionnement vertical de la fibre et représentation en vue de dessus du spot ovoïdal illuminant le réseau et le guide.	83

Figure IV. 11 : Schéma de principe de l'optimisation du positionnement longitudinal de la fibre et représentation en vue de dessus du spot ovoïdal illuminant le réseau et le guide.....	84
Figure IV. 12 : Influence du positionnement longitudinal de la fibre d'excitation sur l'intensité d'émission mesurée en sortie de guides de largeur variable. L'abscisse nulle correspond à la frontière entre le guide nu et le réseau de diffraction, et l'axe des abscisses illustre le déplacement longitudinal de la fibre vers la gauche à la verticale du réseau.	85
Figure IV. 13 : Mesures d'intensité de fluorescence en utilisant une caméra (gauche) et une photodiode (droite).....	87
Figure IV. 14 : Représentation schématique des deux axes du faisceau ovoïde illuminant les réseaux et le guide.	87
Figure IV. 15 : Représentation schématique en coupe de la nouvelle configuration de couplage de la lumière dans le cœur d'un guide canal.	89
Figure IV. 16 : Balayage longitudinal de la fibre de part et d'autre de la frontière réseau / guide nu pour différentes incidences lumineuses sur le substrat de verre : l'axe des abscisses illustre un déplacement de la fibre depuis la verticale du réseau (abscisses négatives) jusqu'à la verticale du guide nu (abscisses positives), et l'abscisse nulle correspond à la frontière entre le réseau et le guide nu.....	90
Figure V. 1 : Illustration du deuxième masque au chrome utilisé.....	97
Figure V. 2 : Gravure des réseaux de diffraction sur l'ensemble des guides selon deux positions différentes de l'échantillon sous le masque.....	97
Figure V. 3 : Image macroscopique illustrant l'uniformité de diffraction de réseaux de longueur et espacement variable gravés sur une distance d'environ 2 cm, et profils AFM correspondants.	98
Figure V. 4 : Représentation schématique du nouveau masque conçu à l'aide du logiciel Klayout et conduisant à des réseaux présentant une largeur / périodicité de $1\mu\text{m} / 2\mu\text{m}$ gravés en entrée et sortie de guides avec un espacement de 2 mm.	99
Figure V. 5 : Illustration de l'architecture élaborée avec le nouveau masque.....	100
Figure V. 6 : Photographie (gauche) et principe de fonctionnement (droite) du nouveau dispositif de mesure.....	101
Figure V. 7 : Injection en face avant (gauche) et face arrière (droite)	102
Figure V. 8 : Influence de l'incidence angulaire sur l'intensité de fluorescence en fonction du déplacement longitudinal de la fibre. L'abscisse nulle correspond à la frontière entre le guide nu et le réseau d'injection et l'axe des abscisses illustre le déplacement longitudinal de la fibre à la verticale du guide depuis le réseau d'extraction jusqu'au réseau d'injection.....	103
Figure V. 9 : Positionnement du faisceau lumineux en excitant le guide et les réseaux en face arrière (gauche) et représentation schématique de la forme du faisceau ovoïde (droite).	104
Figure V. 10 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du déplacement longitudinal de la fibre et une incidence de 55° pour deux échantillons distincts.	105
Figure V. 11 : Influence de la durée d'exposition sur l'intensité détectée au cours de deux séries de mesures consécutives entrecoupées d'une extinction de 48 heures du signal d'excitation. L'insert illustre la première série de mesures au cours de la première minute d'exposition pour deux échantillons distincts et les images illustrent l'aspect optique d'un échantillon après une exposition lumineuse d'une minute et de cinq heures.	107
Figure V. 12 : Photographie du nouveau dispositif de mesure installé au LMGP.	109
Figure V. 13 : Evolution de l'intensité de fluorescence en fonction du déplacement longitudinal de la fibre et une incidence de 55° en utilisant le nouveau banc de mesure installé au LMGP.....	110
Figure VI. 1: Imprimante 3D utilisée [3]	114

Figure VI. 2 : Schéma en coupe du système micro-fluidique après intégration de l'architecture micro-structurée.	114
Figure VI. 3 : Photographies et schémas de deux exemples de cellules conduisant à la présence (haut) et l'absence (bas) de bulles d'air.	115
Figure VI. 4 : Schéma du dispositif de mesure.	116
Figure VI. 5 : Concentration d'OD au cours du temps avec volume d'eau variable.	117
Figure VI. 6 : Concentration d'OD au cours du temps sous agitation magnétique et avec volume d'eau variable.	118
Figure VI. 7 : Concentration d'OD avec ouverture / fermeture de la vanne d'extraction pendant l'introduction d'eau et/ou les mesures.	119
Figure VI. 8 : Concentration d'OD au cours du temps pour deux températures différentes après bullage d'azote de durée variable.	121
Figure VI. 9 : Essais à l'air en cellule micro-fluidique.	123
Figure VI. 10 : Essais dans l'eau en cellule micro-fluidique.	124
Figure VI. 11 : Mesures de fluorescence en régime guidé dans l'eau pour différentes incidences angulaires de la fibre excitatrice.	125
Figure VI. 12 : Optimisation du design de la cellule schématisée en vue de dessus (a) et en coupe transverse (b).	126
Figure VI. 13 : Cyclages alternant des mesures de fluorescence à l'air, dans de l'eau pure et dans de l'eau après bullage d'azote.	127

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Différents types de luminescence selon leurs modes d'excitations [7].	7
Tableau III. 1 : Illustration des résultats obtenus avec un prétraitement effectué en conditions de température et humidité relative variables.	65
Tableau III. 2 : Epaisseur et indice de réfraction de la résine TiBzAc déposée après 1 et 30 s de rotation par spin-coating et hauteur des guides canaux et des réseaux en décollant.	66
Tableau IV. 1 : Influence du positionnement de la fibre en face arrière pour trois angles d'incidence en prenant en compte la forme du faisceau lumineux ovoïde.	91

Listes des productions scientifiques

Publications

M. Bonnel, I.Marzouk, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci et M. Langlet, « Setting Up and Assessing a New Micro-Structured Waveguiding Fluorescent Architecture on Glass Entirely Elaborated by Sol-Gel Processing », *Materials*, vol. 15, no 3, p. 979, janv. 2022.

I.Marzouk, D. Riassetto, A. Morand, D. Bucci et M. Langlet, « Study and Optimization of a Micro-Structured Waveguiding and Fluorescent Sol-Gel Architecture », *Molecules*, vol. 28, no 12, p. 4608, juin 2023.

Conférences internationales

EUROMAT September 2021, Virtual conference. Oral : Synthesis and assessment of a new micro-structured fluorescent sol-gel architecture intended for optical sensing. Ibtihel MARZOUK, David Riassetto, Davide Bucci, & Michel Langlet.

Materials Boston April-2022, Boston (États-Unis). Poster : Synthesis and assessment of a new micro-structured fluorescent sol-gel architecture intended for optical sensing. Ibtihel MARZOUK, David Riassetto, Alain Morand, Davide Bucci, & Michel Langlet.

Sol-Gel Juillet-2022, Lyon (France). Poster : Synthesis and assessment of a new micro-structured fluorescent sol-gel architecture intended for optical sensing. Ibtihel MARZOUK, David Riassetto, Alain Morand, Davide Bucci, & Michel Langlet.

Conférences nationales et communications LMGP

Journée scientifique LGMP Octobre-2020, Grenoble (France). Oral : New generation of optical chemical sensors: Fluorescent architecture channel waveguide / diffraction grating developed by sol-gel; Ibtihel MARZOUK, David Riassetto, Davide Bucci, & Michel Langlet.

Journée Sol-Gel Auvergne Rhône-Alpes Avril-2022, Saint-Etienne (France). Oral : Nouvelle architecture micro-structurée guidante et fluorescente sur verre entièrement élaborée par voie sol-gel; Ibtihel MARZOUK, David Riassetto, Davide Bucci, et Michel Langlet.

Séminaire Doctorants LMGP Juillet-2022, Grenoble (France). Oral : Nouvelle architecture micro-structurée guidante et fluorescente sur verre entièrement élaborée par voie sol-gel; Ibtihel MARZOUK, David Riassetto, Davide Bucci, et Michel Langlet.

Abstract

The thesis addresses a growing topic, optical chemical sensors, whose flagship application is the real-time monitoring of cell cultures in biomedical field. These sensors operate by quantifying physicochemical parameters, e.g. the concentration of dissolved oxygen (DO), which is an indicator of cell formation, growth and viability in an aqueous medium. Many devices are already on the market, but research remains intensive to improve their performance. This one deals in particular with the sensor miniaturization, as it allows enhanced measurement speed, easier handling and analysis of reduced liquid volumes. The sensor principle is based on variations in the fluorescence signal when a fluorophore, encapsulated in a matrix permeable to gaseous or ionic species and excited to a suitable wavelength, is contacted with an analyte, e.g. DO in an aqueous medium. This thesis aims at studying a new sensor configuration based on the sol-gel fabrication of channel waveguides doped with a fluorophore sensitive to OD. These waveguides are endowed with diffraction gratings at their input and output in order to inject and extract the excitation and emission signal, respectively. This work particularly highlights the potential of a high refractive index sol-gel TiO₂ based resist, which can be imprinted through a single photolithography step (selective insolation / development) to form a given pattern. Various optimizations have been investigated in order to implement a reproducible elaboration process leading to uniform channel waveguides and diffraction gratings, while relying on opto-geometric characterizations. Fluorescence measurements were then carried out in air in order to validate the efficiency of the excitation signal injection, guided propagation of the excitation and emission signal in the waveguide core, and extraction of the emission signal toward a photo-detector. Finally, this architecture was introduced in a microfluidic system enabling to carry out fluorescence measurements in an aqueous medium at variable oxygen concentration according to an appropriate procedure.

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

Résumé

La thèse adresse une thématique en plein essor, les capteurs chimiques optiques, dont une application phare est la surveillance en temps réel des cultures cellulaires pour le biomédical. Ces capteurs opèrent par la quantification de paramètres physico-chimiques, e.g. la concentration d'oxygène dissous (OD) qui est un indicateur de la formation, croissance et viabilité cellulaire en milieu aqueux. De nombreux dispositifs sont déjà commercialisés mais la recherche demeure intensive en vue d'en améliorer les performances. Celle-ci porte en particulier sur la miniaturisation des capteurs en vue d'une rapidité de mesure accrue, une manipulation plus aisée et l'analyse de volumes liquides réduits. Le principe de ces capteurs repose sur des variations du signal de fluorescence lorsqu'un fluorophore, incorporé dans une matrice perméable aux espèces gazeuses ou ioniques et excité à une longueur d'onde adéquate, est mis en contact avec un analyte, e.g. l'OD en milieu aqueux. Cette thèse vise à étudier une nouvelle configuration de capteur basée sur la fabrication par voie sol-gel de guides d'onde canaux dopés avec un fluorophore sensible à l'OD. Ces guides sont munis de réseaux de diffraction en entrée et sortie afin d'injecter et extraire respectivement le signal d'excitation et d'émission. Ce travail met particulièrement en évidence le potentiel d'une résine sol-gel à base de TiO₂ à indice de réfraction élevé et qui peut être gravée en une seule étape photolithographique (insolation sélective / développement) pour former un motif donné. Différentes optimisations ont été mises en œuvre pour aboutir à un processus d'élaboration reproductible de guides et réseaux uniformes, ceci en s'appuyant sur des caractérisations opto-géométriques. Des mesures de fluorescence ont ensuite été réalisées dans l'air afin de valider l'efficacité d'injection du signal d'excitation par le réseau d'entrée, la propagation des signaux d'excitation et d'émission dans le cœur du guide, et l'extraction du signal d'émission par le réseau de sortie vers un photodétecteur. Cette architecture a finalement été introduite dans un système micro-fluidique permettant de réaliser des mesures de fluorescence en milieu aqueux à concentration d'oxygène variable selon une procédure appropriée.

Mots-clés : sol-gel, photolithographie, guide d'onde canal, réseaux de diffraction, fluorescence, oxygène dissous, dispositif micro-fluidique.