



HAL
open science

Développement d'un capteur plasmonique pour le contrôle de la qualité de l'air

Hugo Bruhier

► **To cite this version:**

Hugo Bruhier. Développement d'un capteur plasmonique pour le contrôle de la qualité de l'air. Optique [physics.optics]. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2023. Français. NNT : 2023STET0015 . tel-04534006

HAL Id: tel-04534006

<https://theses.hal.science/tel-04534006>

Submitted on 5 Apr 2024

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.



N° Ordre NNT : 2023STET015

THESE de DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ JEAN-MONNET SAINT-ETIENNE

Membre de la COMUE de LYON

École Doctorale n°488
Science, Ingénierie et Santé

Spécialité :
Optique, Photonique et Hyperfréquences

Soutenue publiquement le 06/06/2023, par
Hugo Bruhier

Développement d'un capteur plasmonique
pour le contrôle de la qualité de l'air

Devant le jury composé de :

Olivier GAUTHIER-LAFAYE	DR CNRS, LAAS, Toulouse	Rapporteur
Thierry GROSJEAN	DR CNRS, FEMTO-ST, Besançon	Rapporteur
Pierre BERINI	PR, CRPuO, Univ. Ottawa (Canada)	Examineur
Christelle VARENNE	PR, Institut Pascal, Univ. Clermont-Auvergne	Examinatrice
Jean-Paul VIRICELLE	PR, Lab. Georges Friedel, Mines St-Etienne	Examineur
Jérôme BRUNET	MCF HDR, Institut Pascal, Univ. Clermont-Auvergne	Co-directeur
Yves JOURLIN	PR, Lab. H. Curien, Univ. St-Etienne	Co-encadrant
Isabelle VERRIER	CR HDR CNRS, Lab. H. Curien, Univ. St-Etienne	Directrice
Valentin GATE	Docteur, Société Silsef, Archamps	Invité
Olivier PARRIAUX	PRE, Lab. H. Curien, Univ. St-Etienne	Invité

Résumé

L'objectif de ce travail de thèse est le développement d'un tout nouveau type de capteur plasmonique différentiel basé sur l'effet du switch optique. Ce capteur est appliqué à la détection de deux polluants atmosphériques, le dioxyde d'azote NO_2 et l'ozone O_3 , à l'origine de nombreux problèmes de santé publique. L'effet du switch plasmonique, créé avec un réseau de diffraction métallique profond, consiste en une bascule de l'énergie entre les ordres diffractés -1 et 0 et permet une mesure différentielle de leurs efficacités, s'affranchissant notamment des variations d'intensité de la source lumineuse. L'utilisation conjointe de couches de matériaux fonctionnels (phtalocyanine de cuivre et indigo) a pour but d'améliorer la sélectivité du capteur vis-à-vis de ces deux gaz (NO_2 et O_3).

Le cœur de ce travail est la présentation et l'étude de cette bascule d'énergie pour une utilisation en tant que capteur. L'effet switch plasmonique est analysé en fonction des différents paramètres du réseau (période, profondeur, forme et rugosité du profil) à l'aide de sa réponse angulaire. Une structure diffractive unique surmontée de l'une ou l'autre des deux couches fonctionnelles (Phtalocyanine de cuivre ou indigo) a été optimisée pour la détection des gaz NO_2 et O_3 . Une exploration exhaustive des traitements numériques opérés sur les signaux de mesure est effectuée.

Les résultats expérimentaux de ce travail offrent une excellente sensibilité à une variation d'indice de réfraction à une interface métal/air avec une limite de détection de l'ordre de 10^{-7} RIU. De plus, la structure diffractive sur laquelle est déposée une couche de phtalocyanine de cuivre a montré une sensibilité satisfaisante au dioxyde d'azote (limite de détection de 20 ppm) et une bonne sensibilité à l'ammoniac (limite de détection de l'ordre du ppm).

MOTS CLEFS : Réseau de diffraction, capteur à gaz, plasmon de surface, effet switch optique.

Abstract

The objective of this thesis is the development of a brand-new type of differential plasmonic sensor based on the optical switch effect. This sensor is applied to the detection of two atmospheric pollutants, nitrogen dioxide NO_2 and ozone O_3 , causing public health problems. The effect of the plasmonic switch, created with a deep metallic diffraction grating, consists in an energy transfer between the diffracted orders -1 and 0 and allows a differential measurement of their efficiencies, in particular overcoming intensity variations of the light source. The joint use of functional materials thin films (copper phthalocyanine and indigo) aims to improve the sensor selectivity with respect to these two gases (NO_2 and O_3).

The core of this work is the presentation and study of this energy transfer for use as a sensor. The plasmonic switch effect is analyzed according to the different parameters of the grating (period, depth, shape and roughness of the profile) using its angular response. A unique diffractive structure coated by one or the other of the two functional layers (Copper Phthalocyanine or Indigo) has been optimized for the detection of NO_2 and O_3 pollutants. An exhaustive exploration of the digital processing on the measurement signals is carried out.

The experimental results of this work offer excellent sensitivity to an index variation at the metal/air interface with a detection limit in the order of 10^{-7} RIU. Moreover, the diffractive structure on which a copper phthalocyanine layer has been deposited, showed suitable sensitivity to nitrogen dioxide (detection limit of 20 ppm) and good sensitivity to ammonia (detection limit of 1 ppm).

KEYWORDS : Diffraction gratings, gas sensor, plasmonics, optical switching effect.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Florence Garrelie d'avoir accepté de m'accueillir en tant que directrice au sein du Laboratoire Hubert Curien dans lequel j'ai pu effectuer cette thèse.

Je veux aussi remercier ici tous les membres de mon jury. Tout d'abord Messieurs Olivier Gauthier-Lafaye et Thierry Grosjean, qui ont eu la gentillesse d'accepter de rapporter ce manuscrit. Leurs rapports et commentaires à la suite de la soutenance furent pour moi très enrichissant. Monsieur Jean-Paul Viricelle, je vous remercie pour avoir été président de ce jury, relativement important en termes de membres, et pour notre discussion à la suite de ma présentation orale de soutenance. Je veux aussi remercier chaleureusement Monsieur Pierre Berini d'avoir accepté d'être membre de ce jury lors de votre rapide passage en France, vos remarques suite à ma soutenance furent très pertinentes et m'ont fait réfléchir à certains aspects assez différents sur mon travail. Ici je veux aussi remercier les deux membres invités de ce jury, Messieurs Olivier Parriaux et Valentin Gaté. Olivier, merci d'être venu à cette soutenance, après avoir suivis mon travail tout au long de ma thèse par mail, discussions téléphoniques et lors de vos venues. Valentin, merci d'être venu, tu as pu voir un peu une finalité aux nombreux réseaux que tu as répliqué et que nous avons caractérisés. Merci à toi Christelle aussi d'avoir accepté d'être membre de ce jury de soutenance, tu as suivi ce projet de sa genèse à sa toute fin et j'ai été content que tu puisses être ici lors de ma présentation pour voir une finalité de ce travail auquel tu as contribué.

Les trois derniers membres du jury ont un statut un peu plus particulier pour moi, en effet, Isabelle, Yves et Jérôme, vous avez dirigé cette thèse.

Isabelle, tu as dirigé cette thèse avec beaucoup d'humanité. J'ai énormément apprécié que tu sois celle qui le fasse, tu as toujours été d'un très bon soutien et d'une aide précieuse sur divers aspects de la thèse : l'expérimental, la théorie, la rédaction. Tu étais aussi toujours disponible pour discuter, de sciences pour aussi m'aider parfois à exprimer plus clairement des idées un peu floues dans ma tête ou pour parler de tout et de rien. Aussi merci pour l'aide apportée à la rédaction, si le fond vient principalement de moi, la fluidité que peut avoir ce manuscrit te revient en grande partie. Je te remercie chaleureusement pour tout cela. Jérôme, tu as eu la tâche, peut être complexe, de co-dirigé une thèse "de loin", en étant dans un autre laboratoire où je ne venais pas si souvent que ça. Mais tu as toujours été là pour que l'on puisse discuter, tu plasmones comme personne aujourd'hui. Tu m'as également permis de comprendre bien des choses en chimie et physico-chimie, même si je pense rester bien mauvais aujourd'hui malgré tes explications très claires, mais cela ne viens pas de toi. Nos discussions (ou peut-être plus un échange de répliques) sur Kaame-lott étaient toujours très drôle pour nous deux, même si je ne suis pas sûr que ceux autour nous comprenaient toujours et ne prenaient pas peur parfois. Et on en aura toujours gros.

Et puis enfin Yves, toi qui as co-dirigé cette thèse en assurant la position du chef de l'équipe de réseaux de diffraction. En arrondissant cela va bientôt faire 10 ans que l'on se connaît. Tout d'abord en prof/élève, puis en tuteur/stagiaire, co-directeur/doctorant et maintenant en tant qu'amis je pense. Tu me suis maintenant depuis quelques années et tu as toujours été là pour me soutenir : professionnellement, scientifiquement et personnellement. Je n'oublierai pas nos discussions sur la thèse, sur tout et rien, les bières, les kebabs, et tout le reste. Tu m'as toujours poussé à donner le meilleur de moi-même, tu étais là avec Isabelle pour m'aider à ne pas abandonner quand les résultats n'étaient pas là et tu as aussi grandement contribué à cette thèse, malgré tes nombreuses autres thèses à t'occuper et tes responsabilités administratives. Encore merci, merci et merci.

Une thèse ne se fait pas en solitaire, elle se fait au sein d'une équipe et d'un laboratoire.

Pour l'équipe bien des noms sont à donner et je pense tous à vous. A Nicolas, qui a suivis de loin mon sujet de thèse mais qui était toujours là pour discuter et me demander comment cela se passait. A Francis, qui même en tant que chimiste non impliqué directement sur mon sujet me demandait comment j'avancais régulièrement. Aux autres doctorants arrivés en même temps dans l'équipe qui ont traversé en même temps que moi les méandres que peuvent être la thèse : Ratish, Julie, Léa, Émilie. Quand on arrive en thèse dans une équipe on voit aussi les doctorants plus âgés qui nous forment et nous apprennent bien des choses : merci à toi Andreï pour ces discussions, à toi Erika de m'avoir formé lors d'un stage sur les réseaux et merci à toi Maria aussi. Merci aussi à Marion et Julien lors de votre court passage dans l'équipe, j'ai beaucoup aimé vous côtoyer. Et merci aux stagiaires qui sont passés par là, avec entre autres Marie, qui a fait passer certaines journées en salle blanche plus rapidement. Merci à toi Colette, pour ces discussions et avoir contribué grandement aux montages optiques utilisés dans cette thèse. Merci à toi aussi Émilie pour les discussions que nous avons pu avoir. Les doctorants arrivés ensuite qui prennent la relève aussi merci à vous, Pascal et Victor pour les discussions que nous avons eu et vos questions, qui parfois me font remarquer que je n'ai pas compris le fond de certaines choses. Et ne t'inquiètes pas Arnaud, je ne t'oublie pas, pour les pauses, les fabrications de sol-gel, les camtars. Tu es sûrement l'une des personnes avec laquelle j'ai le plus parlé et échangé au laboratoire lors de cette thèse, même si nous n'avons que peu directement travaillé ensemble. Toujours un plaisir de passer du temps avec toi (pas de soucis, je ne te déclare pas ma flamme, je te laisse entre les bonnes mains de Jessica) et d'aller voir aussi Askakouze et les autres bestioles dans votre maison reculée où je me suis toujours senti accueilli avec beaucoup de chaleur.

Je vais oublier des personnes du laboratoire, mais ne vous inquiétez pas, je pense à vous tous. Mais merci Jean-Yves, j'aime toujours discuter avec celui qui fut mon premier tuteur en stage de DUT, je ne l'oublierai pas. A toi Frédo pour les réseaux, l'électronique et les discussions guitare. Anthony pour parler de sciences, de réseaux et aussi parfois de rien, à toujours demander avec sincérité comment se déroulait la thèse. Nico pour parler bière et maintenant aussi laser. Flo pour parler de tout, de rien, de la thèse, d'aller boire des bières et faire des jeux de rôle. Maintenant aussi avec toi parler de laser et de physique. Merci à vous Julie et Patrick pour être là pour les aspects administratifs et toujours être ouverts pour discuter. Jean-Pierre merci aussi à toi, à toujours être disponible pour discuter un peu lorsque l'on se croisait. Et puis merci à Maxime, notre appelou préféré. Merci à toi Aurélie pour toujours être de bonne humeur en passant devant le bureau. Et merci à toi Aurélie pour nos discussions, ton soutien et les bières que l'on a pu prendre ensemble. Merci à Stéphanie pour les discussions et l'aide à l'AFM. Merci à toi Yaya pour être toujours avec un grand sourire et ouvert à discuter (n'oublie pas, si tu ne trouves pas ton

téléphone, regarde entre les sièges de ta voiture, et pense à faire une sauvegarde). Et puis Yannick, ensemble on a fait du réseau, du VO₂ et maintenant on fait du MEB ensemble, j'espère pour continuer à en faire avec toi, le temps passe plus vite quand tu es là. Désolé à ceux que je peux oublier de citer ici, mais je pense à vous et vous avez contribué au fait que cette thèse a été pour moi un plaisir.

Cette thèse ayant été en partenariat avec l'Institut Pascal de Clermont-Ferrand j'ai eu le plaisir de côtoyer d'autres personnes en plus de Christelle et Jérôme qui furent dans mon jury. Merci aux doctorants Thiaka et Eliza pour votre accueil, et aussi un grand merci à toi Amadou. Toujours avec le sourire et d'une grande aide. Toi qui ne connaissais pas grande chose en optique/plasmonique avant le début de ce projet, tu as été d'une grande aide et maîtrise aujourd'hui bien le sujet. J'espère avoir un jour l'occasion de nouveau de travailler avec vous. Vous m'avez fait un super accueil et je vous en remercie encore.

Lors de cette thèse j'ai eu la chance d'enseigner merci donc à l'IUT pour votre accueil, voir revenir un ancien étudiant en tant que collègue d'enseignement doit vous faire un peu bizarre tout de même. Merci à toi Pascal, cela fut très agréable et formateur pour moi de travailler avec toi en parallèle sur les TP d'électronique. Merci aussi à toi Hubert, pour m'avoir donné l'opportunité d'avoir la charge d'un enseignement hors de ma spécialité première à Télécom, cela fut extrêmement formateur pour moi.

En parlant de l'IUT et de Télécom, je ne serais pas là aujourd'hui sans les professeurs que j'ai eus. Ce sont les professeurs que j'ai eu au cours de mes 5 années dans l'enseignement supérieur qui m'ont inculqué une grande partie du savoir et des compétences que j'ai et qui m'ont permis d'effectuer cette thèse. Je remercie ici chaleureusement tous les enseignants et enseignantes qui m'ont fait arriver là. Un petit remerciement tout spécial ici pour Stéphane, qui a été mon professeur de théâtre au lycée. Si ma soutenance a été agréable à écouter, c'est en grande partie grâce à lui et au fait qu'il m'ait formé à l'oral.

Je veux aussi remercier tous mes amis qui ont fait que ces trois années ont été agréables pour moi. En particulier merci à tous les amis du Café Les Artistes et de la scène ouverte pour ces dimanches soir. Cela me permettait d'avoir au moins un soir par semaine pour me vider la tête et je pense que cela m'a fait du bien.

Merci à tous ceux d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance, les amis, les voisins, les collègues, les anciens professeurs et ma famille (alors Éric et Mich, sur la diapo 9, il y avait une erreur de formule? :)).

En particulier je veux ici remercier mes parents. Au-delà de dire qu'ils ont toujours été là pour me soutenir (petite phrase un peu cliché), vous avez vraiment toujours été là pour me soutenir. Je suis fier d'être votre enfant.

Pour finir il me fallait te laisser un mot, une phrase, un message. A toi qui es là pour moi et qui me soutiens chaque jour qui passe. Il me serait compliqué de tout te dire comme de le résumé, alors je ne dirais qu'une chose : Merci !

Et merci à tous d'avoir été présent toutes ces années.

Notations

AFM	Atomic Force Microscopy, microscopie à force atomique
C	Contraste de la figure d'interférence lors de l'exposition LIL
CuPc	Phtalocyanine de cuivre
D_0	Dose minimale de réponse de la résine
D_1	Dose maximale de réponse de la résine
\mathcal{D}	Différence normalisée des tensions associées aux intensités I_0 et I_{-1}
\mathcal{D}_s	Différence simple des tensions associées aux intensités I_0 et I_{-1}
\mathbf{E}_{0i}	Amplitude des champs des faisceaux laser de l'exposition LIL
E_{dose}	Dose reçue par une résine photosensible lors d'une exposition
\mathbf{E}_T	Champ électrique total lors de l'exposition LIL
F_e	Fréquence d'échantillonnage de la mesure AFM
FFT	Fast Fourier Transform, Transformée de Fourier Rapide
\mathcal{H}	Fonction de transfert du filtre moyenneur dans l'espace fréquentiel
I_0	Tension associée à l'intensité diffractée par l'ordre 0
I_{-1}	Tension associée à l'intensité diffractée par l'ordre -1
I_1, I_2	Intensités des faisceaux laser de l'exposition LIL
I_l	Tension associée à l'intensité de la source lumineuse
I_M	Valeur d'intensité maximale de la figure d'interférence lors de l'exposition LIL
I_m	Valeur d'intensité minimale de la figure d'interférence lors de l'exposition LIL
I_T	Intensité totale de la figure d'interférence lors de l'exposition LIL
K_G	Module du vecteur réseau
L_P	Distance de propagation du plasmon
LIL	Laser Interference Lithographie, photolithographie laser interférentielle
LOD	Limite de détection d'un capteur
M	Variable associée à la taille du filtre moyenneur
MEB	Microscope électronique à balayage
N_b	Nombre de point pour l'étude de l'écart-type du signal de mesure
N_e	Nombre de points de la mesure AFM
N_F	Nombre d'ordres de la série de Fourier tronquée
N_r	Nombre de points pour la régression linéaire
P	Pression
ΔP	Variation de pression par rapport à la pression atmosphérique
R^2	Coefficient de régression
R_a	Paramètre de rugosité, moyenne arithmétique de la rugosité
\mathcal{S}	Sensibilité d'un capteur
T	Température

U_P	Signal de sortie du capteur de pression
U_T	Signal de sortie du capteur de température
$U_{HR\%}$	Signal de sortie du capteur d'humidité
X	Ensemble des abscisses x_i
ΔX	Taille de la fenêtre de la mesure AFM
Y	Ensemble des ordonnées y_i
a	Coefficient directeur d'un modèle linéaire
\hat{a}	Estimateur du coefficient directeur a
a_{res}	Paramètre du modèle de réponse de la résine
b	Ordonnée à l'origine d'un modèle linéaire
\hat{b}	Estimateur de l'ordonnée à l'origine b
c_n^q	Coefficients de la série de Fourier associés aux profils \tilde{p}_q
d	Profondeur du réseau
Δd	Variation de profondeur
e_{CuPc}	Épaisseur de la couche de phtalocyanine de cuivre
e_i	Entrée du filtre moyennneur
e_{Or}	Épaisseur de la couche d'or
f	Fréquence du signal
Δf	Résolution fréquentielle
f_e	Fréquence d'échantillonnage temporelle des signaux
g_{12}	Degré de corrélation des fluctuation des faisceaux laser de l'exposition LIL
j	Nombre imaginaire pur de module 1 ($j^2 = -1$)
k_0	Module du vecteur d'onde dans le vide
\vec{k}_i	Vecteurs d'onde des faisceaux laser de l'exposition LIL
k_m	Partie imaginaire de l'indice de réfraction du métal
k_x	Composante selon l'axe x du vecteur d'onde k_0
k_z	Composante selon l'axe z du vecteur d'onde k_0
l	Variable muette pour le calcul de la sortie du filtre moyennneur
m	Ordre de diffraction du réseau
n_d	Indice de réfraction du diélectrique
n_{diff}	Indice de réfraction du milieu de propagation
n_g	Indice de réfraction du réseau
n_F	Indice des termes de la série de Fourier
n_i	Indice de réfraction du milieu incident
n_m	Partie réelle de l'indice de réfraction du métal
n_P	Indice effectif du plasmon
n_t	Indice du milieu de transmission
$n_{P_{\text{atm}}}$	Indice de réfraction de l'air à la pression atmosphérique
n_{Pr}	Indice de réfraction de l'air à une pression P
Δn_{Pr}	Variation d'indice de réfraction entre l'indice à pression atmosphérique et à la pression P
\tilde{p}_q	Profil d'un réseau sinus modifié
p_R	Profil de réseau rugueux
p_S	Profil de réseau lisse
q	Indice associé aux types de profils sinus modifiés
r	Profil de la rugosité
\mathbf{r}	Variable d'espace dans le plan (Oxy)
r_{res}	Paramètre du modèle de réponse de la résine
s_i	Sortie du filtre moyennneur

\bar{s}	Moyenne de la sortie du filtre moyennneur
t	Variable de temps
t_1, t_2	Temps délimitant l'étude de la zone de baisse de pression
t'_1, t'_2	Temps délimitant l'étude de la zone de remontée de pression
t_B	Temps d'étude de la ligne de base pour le calcul de l'écart-type du signal optique
u	Variable muette pour le calcul des coefficients de Fourier
u_0	Incertitude de mesure de I_0
u_{-1}	Incertitude de mesure de I_{-1}
$u_{0,-1}$	Covariance entre les signaux I_0 et I_{-1}
u_D	Incertitude de mesure de la différence normalisée
\vec{u}_i	Vecteurs unitaire dans la direction des faisceaux laser de l'exposition LIL
v^G	Vitesse de gravure d'une résine photosensible
v_M^G	Vitesse de gravure maximale d'une résine photosensible
\tilde{x}	Variable d'espace normalisée par la période
\bar{x}	Moyenne des abscisses x_i
x_e	Pas d'échantillonnage de la mesure AFM
x_i	Abscisses de la régression
\bar{y}	Moyenne des ordonnées y_i
y_i	Ordonnées de la régression
\hat{y}_i	Estimation des ordonnées par le modèle linéaire
α	Coefficient de forme des profils de sinus modifiés
$\Delta\alpha$	Variation du coefficient de forme
β_P	Constante de propagation complexe du plasmon
β'_P	Partie réelle de la constante de propagation du plasmon
β''_P	Partie imaginaire de la constante de propagation du plasmon
γ	Contraste d'une résine
δ_d	Profondeur de pénétration dans le diélectrique
δ_m	Profondeur de pénétration dans le métal
ε_d	Permittivité réelle du diélectrique
ϵ_i	Erreurs entre le modèle linéaire et les données expérimentales
ε_m	Permittivité complexe du métal
ε'_m	Partie réelle de la permittivité du métal
ε''_m	Partie imaginaire de la permittivité du métal
η	Efficacité de diffraction au point de fonctionnement du capteur
θ	Angle d'incidence des faisceaux lors de l'exposition LIL
θ_i	Angle d'incidence sur une structure
θ_L	Angle de Littrow
θ_m	Angle de propagation de l'ordre diffracté m
θ_r^m	Angle de résonance plasmonique par un ordre m
$\Delta\theta_r^m$	Variation de l'angle de résonance plasmonique
Λ	Période du réseau
λ	Longueur d'onde dans le vide
$\Delta\Lambda$	Variation de période
ν	Fréquence normalisée
ρ	Paramètre de rugosité
$\hat{\sigma}_\epsilon^2$	Estimation de la variance des erreurs entre le modèle linéaire et les données
σ_{LOD}	Ecart-type de la limite de détection
σ_{N_b}	Écart-type du signal de mesure calculé sur N_b points
v	Variable muette pour le calcul du produit de convolution
ϕ_i	Phase des faisceaux laser de l'exposition LIL
$\Delta\phi$	Différence de phase entre les faisceaux laser de l'exposition LIL

φ_i	Angle d'incidence azimutal
$\Delta\varphi_i$	Variation de l'angle azimutal
χ^2	Somme des ϵ_i^2
ω	Fréquence optique dans le vide
ω_p	Fréquence du plasma d'électron dans le métal

Introduction générale

Au-delà d'être un problème écologique, la pollution atmosphérique est également un sujet de préoccupation sanitaire car les niveaux d'émission de polluants ne cessent d'augmenter dans la plupart des métropoles européennes et internationales. Les polluants majeurs incriminés sont les oxydes d'azote NO_x , l'ozone O_3 , les Composés Organiques Volatils (COVs) et les particules fines. L'impact de la pollution atmosphérique sur la santé publique est important. Les rapports de l'Organisation Mondiale de la Santé alertent de plus en plus sur les conséquences de la pollution de l'air avec une augmentation des maladies et des décès liés à celle-ci. Le fait de mieux surveiller la pollution de l'air grâce à des capteurs peu chers à fabriquer et pouvant donc être déployés de manière importante devient un enjeu de société pour diminuer le coût économique et l'impact sur la santé publique liés à la pollution atmosphérique.

Actuellement, les capteurs dédiés à la surveillance de la qualité de l'air sont nombreux sur le marché avec des technologies éprouvées et utilisées depuis de nombreuses années. Le nombre de technologies disponibles est très important mais aucune ne supplante les autres : chaque méthode de transduction est adaptée à des types de polluants différents. Les besoins aujourd'hui concerne essentiellement des capteurs sélectifs et très sensibles avec des seuils de détection de l'ordre du ppb (pour certains gaz). Dans ce contexte, le développement d'une nouvelle technologie de capteurs plus versatile, bas coût et peu consommatrice d'énergie pour permettre un déploiement à grande échelle est nécessaire pour adresser cet enjeu de santé publique.

C'est avec cet objectif en visée que s'est déroulé ce travail de thèse financée par l'ANR dans le cadre du projet ANR-18-CE04-0008 (2018-2023) « CAPTAIN » (Capteurs Optiques pour la Surveillance de la qualité de l'air (polluants NO_2 , O_3)). Cette thèse et ce projet ont pour but d'assurer la mesure continue de deux polluants oxydants nocifs, à savoir le dioxyde d'azote et l'ozone, par un micro-capteur optique innovant présentant de bonnes caractéristiques métrologiques, particulièrement des seuils de détection proche du ppb et un haut degré de sélectivité. Cette nouvelle génération de capteur doit répondre aux contraintes environnementales actuelles, se veut bas coût avec une utilisation économe en énergie et ambitionne un contrôle plus fin de la qualité de l'air, intérieure ou extérieure.

Les partenaires impliqués au sein du projet « CAPTAIN » sont le Laboratoire Hubert Curien UMR 5516 (coordinateur), l'Institut Pascal (IP, UMR 6602, Clermont Ferrand), les entreprises SILSEF (Archamps, 74) et ENVEA (Poissy, 78). Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés à l'Institut Pascal (IP) et au Laboratoire Hubert Curien (LabHC), partenaires académiques qui ont co-dirigé cette thèse. Les capteurs environnementaux sont des sujets de recherche communs aux deux équipes universitaires qui ont pour stratégies la fonctionnalisation de surfaces pour la détection de gaz (IP) et les trans-

ducteurs optiques avec une approche SPR (plasmons de surface) pour le LabHC. L'équipe « Systèmes et Microsystèmes Capteurs Chimiques » à l'Institut Pascal développe depuis de nombreuses années des micro-capteurs destinés à la mesure de gaz nocifs (polluants oxydants, réducteurs, aromatiques). Leurs travaux scientifiques sur les capteurs et les matériaux sensibles pour l'obtention d'une grande sélectivité ont donné à cette équipe une grande expertise dans ce domaine très utile pour ce projet. Leurs dispositifs sont, au-delà de simples expériences de laboratoire avec analyse à posteriori, des capteurs temps réel présentant de très bonnes sensibilités, très adaptés à une commercialisation. L'équipe a été impliquée par le passé dans de nombreux projets nationaux et internationaux sur ces capteurs chimiques. Leur expertise dans le développement de micro-capteurs (aspects physico-chimique et électronique) est fondamentale pour ce projet commun et le sujet de thèse présenté ici.

Au sein de l'équipe « Réseau de diffraction » du Laboratoire Hubert Curien, les réseaux auxquels nous nous intéressons sont de petites dimensions (cm^2), de période micrométrique ou submicronique et présentent des résonances plasmoniques pour les réseaux métalliques, qui dépendent du milieu à sonder et peuvent donc être utilisés comme micro-capteurs optiques. L'expertise de l'équipe s'étend de la modélisation des structures, à leur fabrication et au test de celles-ci en passant par la phase de caractérisation topographique des réseaux de diffraction. Le travail de thèse consiste à mettre en application le principe du « switch optique » (brevet n° FR-1752510) qui utilise des réseaux de diffraction métalliques profonds et qui n'a pas jusqu'à présent été mis en œuvre pour des applications en tant que capteur, ce qui rend ces travaux très prospectifs et innovants.

Les capteurs plasmoniques à « switch optique » reposent sur le phénomène de transfert d'énergie entre les ordres diffractés par un réseau métallique pour détecter des changements d'indice de réfraction du milieu environnant la surface du capteur. Une couche fonctionnelle déposée sur le réseau de diffraction métallique est choisie de manière à être sensible aux gaz à détecter à travers une variation d'indice lorsqu'il y a une interaction entre le gaz à détecter et la couche fonctionnelle déposée sur le réseau : l'indigo pour la détection d' O_3 et la phtalocyanine de cuivre pour le NO_2 . Son changement d'indice, dû à l'absorption du gaz correspondant, vient déséquilibrer le « switch optique » d'autant plus rapidement que la concentration de gaz augmente, induisant ainsi une augmentation de la différence d'intensité entre les ordres diffractés par le réseau. L'association de l'effet « switch » et de couches fonctionnelles permet d'envisager une nouvelle génération de capteurs plasmoniques de grande sensibilité par rapport à ceux utilisant des phénomènes plasmoniques seuls ou uniquement une interaction entre les gaz et la couche fonctionnelle. Le design et la fabrication des microstructures pour la réalisation du transducteur optique ont été effectués au Laboratoire Hubert Curien en collaboration avec l'entreprise SILSEF pour la réplification des structures diffractives. Les caractérisations topographiques et optiques des structures, avant leur test sous air sont aussi réalisées au Laboratoire Hubert Curien. L'Institut Pascal était responsable du dépôt des couches fonctionnelles et de tous les tests sous gaz des transducteurs fonctionnalisés.

Ainsi, les travaux de cette thèse ont adressé l'ensemble du projet CAPTAIN (hors coordination et transfert industriel qui ont concerné les tâches 0 et 5 du projet respectivement). Ces travaux ont donc concerné : i) l'ensemble de la modélisation et du design du transducteur optique comprenant la microstructuration de surface (réseaux de diffraction) associée aux couches fonctionnelles (sensibles et sélectives aux gaz cibles), ii) la fabrication du transducteur comprenant l'écriture du réseau de diffraction et sa réplification ainsi que les dépôts de couches minces et iii) le montage d'un banc de caractérisation optique sous gaz (enceinte de tests) incluant le transducteur optique, la tête optoélectronique (source

et détecteurs), l'acquisition et le traitement du signal.

Ce mémoire de thèse est organisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre précise le contexte et retrace les objectifs de l'étude. Il décrit les différents transducteurs et méthodes de transduction présents dans la littérature scientifique, y compris pour des applications comme capteurs chimiques, ainsi que les principes de leur fonctionnement. Un intérêt particulier sera porté aux méthodes de mesures du NO_2 et de O_3 , les gaz visés dans le projet dans lequel s'inscrit cette thèse. Nous nous intéresserons plus spécifiquement à celles mises en œuvre par certains auteurs impliquant les mêmes matériaux que ceux utilisés lors de cette thèse de manière à positionner le choix de notre méthode de mesure par rapport à l'existant. Ce chapitre se termine par une présentation de la méthode de transduction choisie dans le cadre de ce travail de thèse : le switch optique. Cette méthode de transduction est décrite via la réponse optique et ses avantages sont présentés.

Le chapitre 2 est le chapitre qui présente tous les aspects théoriques qui soutiennent ce travail de thèse. Les réseaux de diffraction et les plasmons de surface sont présentés, ils amènent à la description plus précise de l'effet switch. Cet effet est modélisé et la forme atypique de ses courbes de réponse optique est expliquée. L'influence des paramètres du réseau de diffraction qui permet l'obtention du switch est étudiée. Le traitement numérique des données de mesure est présenté et permet d'évaluer les performances attendues de la structure diffractive optimisée. La synthèse de cette structure (ses paramètres et l'estimation des caractéristiques métrologiques) clos ce deuxième chapitre.

Le troisième chapitre traite de la fabrication et de la caractérisation des structures diffractives. Sont présentés le déroulé et les grandes étapes de fabrication successives : réalisation du réseau « master », de la réplique et du dépôt des différentes couches. La caractérisation des structures s'effectue à l'aide de différents outils : ellipsomètre, banc de mesure d'angle de Littrow et AFM dont le fonctionnement est détaillé.

Le quatrième et dernier chapitre regroupe enfin les résultats expérimentaux de ce travail de thèse. Les réponses optiques angulaires de plusieurs structures sont présentées et sont confrontées à celles obtenues théoriquement. Ensuite, une caractérisation de la réponse d'un réseau à une variation d'indice, provoquée par une variation de pression, est effectuée pour déterminer la limite de détection. Enfin, deux structures sont testées en les exposant à divers gaz (NO_2 , NO/NO_2 , NH_3 et O_3) et permettent alors de déterminer la sensibilité de ces structures aux gaz.

Une conclusion qui décrit les résultats et avancées les plus significatives complète ce manuscrit qui s'achève sur les perspectives envisagées suite à ces résultats préliminaires.

Table des matières

Introduction générale	21
1 État de l'art et introduction à l'étude	31
1.1 Introduction	32
1.2 Objectifs de l'étude	32
1.2.1 La pollution de l'air	32
1.2.2 Contexte scientifique du projet (ANR CAPTAIN)	34
1.2.3 Cahier des charges	35
1.3 Transducteurs	35
1.3.1 Conducteurs ioniques	36
1.3.2 Semi-conducteurs moléculaires	37
1.4 Méthodes de transduction	38
1.4.1 Micropoutres	39
1.4.2 Transducteurs piézoélectriques	42
1.4.3 Capteurs conductimétriques	44
1.4.4 Méthodes optiques "classiques"	46
1.4.5 Méthodes plasmoniques	53
1.5 Couches fonctionnelles pour détecter NO ₂ et O ₃	58
1.5.1 Mesures de NO ₂ : pertinence de la phtalocyanine de cuivre comme élément sensible	58
1.5.2 Mesures d'O ₃ : pertinence de l'indigo comme couche sensible	59
1.6 Choix de la méthode de mesure	59
1.6.1 Principe général de la méthode	59
1.6.2 Intérêt du dispositif	61
1.7 Conclusion	61
2 Réseaux de diffraction et effet "switch"	65
2.1 Introduction	66
2.2 Fondamentaux : réseaux de diffraction et plasmonique	66
2.2.1 Réseaux de diffraction	66
2.2.2 Simulation des structures diffractives : la méthode Chandezon	68
2.2.3 Plasmons de surface	69
2.3 Effet switch ou bascule énergétique	76
2.3.1 Description de la bascule énergétique (effet switch)	76
2.3.2 Explication du couplage dans l'espace réciproque	78
2.3.3 Influence des paramètres du réseau sur la réponse angulaire du switch	79
2.3.4 Conclusion sur le switch optique	98
2.3.5 Effet des différentes couches constituant la structure diffractive	98

TABLE DES MATIÈRES

2.3.6	Structure optimisée	100
2.4	Traitement du signal	103
2.4.1	Filtrage passe-bas et écart-type	103
2.4.2	Calcul de la sensibilité par régression	106
2.4.3	Calcul de la limite de détection	108
2.4.4	Différence et différence normalisée	108
2.4.5	Limite de détection théorique	109
2.5	Synthèse des performances attendues de la structure optimisée	111
2.6	Conclusion	112
3	Fabrication et caractérisation des structures diffractives	115
3.1	Introduction	116
3.2	Description du processus de fabrication du transducteur optique	116
3.3	Fabrication des réseaux " <i>master</i> " (1 ^{ière} étape)	117
3.3.1	Préparation des substrats	117
3.3.2	Méthode de dépôt de la résine	118
3.3.3	Caractéristiques des résines	120
3.3.4	Photolithographie	121
3.3.5	Traitement post-insolation	126
3.4	Fabrication des répliques (2 ^{ème} étape)	126
3.5	Dépôt des couches sur le réseau répliqué (3 ^{ème} étape)	128
3.6	Mesures ellipsométriques des indices des couches fonctionnelles	129
3.7	Mesure de la période du réseau par Littrow	130
3.8	Caractérisation AFM des réseaux	131
3.8.1	Mesure de profondeur	131
3.8.2	Mesure de forme	133
3.8.3	Mesure de rugosité	134
3.9	Conclusion	134
4	Tests des capteurs	137
4.1	Introduction	138
4.2	Mesure de "l'œil" du switch	138
4.2.1	Banc de mesures	138
4.2.2	Résultats expérimentaux	141
4.3	Tests en pression dans l'air	149
4.3.1	Banc de mesures	150
4.3.2	Traitement numérique	152
4.3.3	Résultats expérimentaux	153
4.4	Tests sous gaz	161
4.4.1	Banc de mesures	161
4.4.2	Résultats expérimentaux	164
4.5	Conclusion	177
	Conclusion générale	181
	Bibliographie	202
	Liste des figures	214
	Liste des tables	215

État de l'art et introduction à l'étude

Sommaire

1.1	Introduction	32
1.2	Objectifs de l'étude	32
1.2.1	La pollution de l'air	32
1.2.2	Contexte scientifique du projet (ANR CAPTAIN)	34
1.2.3	Cahier des charges	35
1.3	Transducteurs	35
1.3.1	Conducteurs ioniques	36
1.3.2	Semi-conducteurs moléculaires	37
1.4	Méthodes de transduction	38
1.4.1	Micropoutres	39
1.4.2	Transducteurs piézoélectriques	42
1.4.3	Capteurs conductimétriques	44
1.4.4	Méthodes optiques "classiques"	46
1.4.5	Méthodes plasmoniques	53
1.5	Couches fonctionnelles pour détecter NO₂ et O₃	58
1.5.1	Mesures de NO ₂ : pertinence de la phtalocyanine de cuivre comme élément sensible	58
1.5.2	Mesures d'O ₃ : pertinence de l'indigo comme couche sensible	59
1.6	Choix de la méthode de mesure	59
1.6.1	Principe général de la méthode	59
1.6.2	Intérêt du dispositif	61
1.7	Conclusion	61

1.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter le contexte scientifique du projet répondant aux besoins au niveau industriel de nouveaux types de capteurs pour compléter l'offre disponible. Dans un premier temps, la présentation succincte de la problématique de la pollution atmosphérique est faite, avec une attention particulière sur deux gaz d'intérêt : le dioxyde d'azote et l'ozone. La description du projet ANR CAPTAIN et ses partenaires sont introduits pour présenter le contexte et les objectifs de l'étude.

Ensuite, une courte introduction sur les matériaux utilisés pour la mesure de gaz permet la présentation de nombreuses méthodes de transduction, en essayant de définir leurs limites, pour finir par les méthodes plasmoniques, les plus proches du dispositif développé dans le cadre de cette thèse. Enfin, le dispositif et ses avantages sont très brièvement présentés pour finir ce chapitre d'introduction générale avant la présentation théorique des structures diffractives et les plasmons de surface dans le chapitre suivant.

1.2 Objectifs de l'étude

1.2.1 La pollution de l'air

La pollution atmosphérique est aujourd'hui connue pour être un important problème environnemental et de santé publique. En effet, selon les derniers rapports de l'OMS (**O**rganisation **M**ondiale de la **S**anté), 13 personnes perdent la vie chaque minute dans le monde à cause de la pollution atmosphérique [1]. Les polluants présentent, même à faibles concentrations, des effets nocifs sur le système respiratoire humain [1]. Avec ce constat, le contrôle de la qualité de l'air par la mesure de la présence ou concentration de certains gaz est devenu primordial pour la santé publique. Les principaux polluants étudiés sont les particules fines, aux propriétés dépendant de leur composition, l'ozone (O_3), détaillé plus loin, tout comme le dioxyde d'azote (NO_2), le dioxyde de soufre (SO_2) qui est un puissant aérosol et le monoxyde de carbone (CO), bien connu pour sa toxicité.

Beaucoup de données liées à la santé ou l'environnement sont exprimées en $\mu g.m^{-3}$ alors que les spécifications des capteurs sont exprimés en ppm (parties par millions) ou ppb (parties par milliards). La conversion peut se faire en notant que par exemple, pour le NO_2 1 ppb = $1.88 \mu g.m^{-3}$ et pour l' O_3 , 1 ppb = $1.96 \mu g.m^{-3}$ aux conditions normales de température et de pression. Dans le tableau 1.1 sont données les limites moyennes journalières à ne pas dépasser, pour différents gaz, définies comme les valeurs d'exposition recommandées par l'OMS.

Gaz	C. limite ($\mu g.m^{-3}$)	C. limite (ppb)
Particules fines (PM10)	45	N.A.
Particules fines (PM2.5)	15	N.A.
Ozone O_3	100	50
Dioxyde d'azote NO_2	25	13.3
Dioxyde de soufre SO_2	40	15.3
Monoxyde de carbone CO	4000	3500

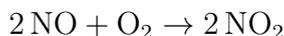
TABLE 1.1 – Normes relatives à l'exposition journalière moyenne (24h) à ne pas dépasser selon l'OMS (C. : concentration) [1].

Dans les divers rapports concernant la pollution de l'air, deux gaz sont systématiquement présents à cause de leurs effets particulièrement délétères et le fait qu'ils soient chimique-

ment semblables : le dioxyde d'azote NO_2 et l'ozone O_3 . C'est donc sur ces deux gaz que se concentre notre étude.

1.2.1.1 Le dioxyde d'azote

Comme dit précédemment, le dioxyde d'azote NO_2 est un des polluants atmosphériques les plus présents dans l'air. S'il n'est pas directement émis par l'activité humaine, il découle directement des émissions de monoxyde d'azote NO , provenant de certaines activités de combustion, via la réaction suivante :

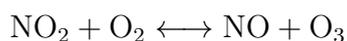


Le monoxyde d'azote est alors assez peu présent, rapidement converti en NO_2 . Ce gaz, brunâtre quand sa concentration est assez haute, est inflammable et hautement toxique. Ce polluant affecte principalement le système respiratoire humain, engendrant des hospitalisations pour des cas dits sensibles (enfants en bas âge, personnes âgées, personnes atteintes d'asthme, etc...).

Cette molécule présente une structure radicalaire, avec un électron non apparié qui se déplace entre les atomes. Cette propriété la rend très réactive, ce qui explique entre autres son effet néfaste sur la santé. De plus, le dioxyde d'azote est connu pour être un précurseur important des pluies acides. La production principale de NO_2 venant des moteurs de voitures/camions, sa concentration est plus grande dans les zones urbaines par rapport aux milieux ruraux. L'importance de la mesure du dioxyde d'azote en sortie des pots catalytiques pour quantifier leur capacité de filtrage a permis l'émergence de nouvelles recherches sur de nombreux types de capteurs à gaz bas coûts, pour ce gaz en particulier.

1.2.1.2 L'ozone

L'ozone, molécule O_3 , possède, comme le dioxyde d'azote un électron délocalisé faisant d'elle un grand réactif et pouvant notamment oxyder quasiment tous les métaux. Il réagit avec tout ce qui est à proximité et a une durée de vie assez courte dans notre environnement habituel. En haute atmosphère, il possède une demi-vie plus longue. L'ozone est à différentier en plusieurs types selon l'altitude à laquelle il est présent, ce qui va modifier son effet. En haute atmosphère (la stratosphère), il permet de protéger le reste de l'atmosphère du rayonnement UV stellaire (principalement solaire). A basse atmosphère (la troposphère), il est considéré comme un polluant atmosphérique, présentant des risques forts sur la santé. Les dangers sanitaires de l'ozone sont factuels pour plusieurs organes du corps, avec les poumons en premier lieu. Le chiffre souvent mentionné est la concentration de 9 ppm. A partir de cette valeur de concentration, de graves effets comme des œdèmes pulmonaires peuvent se produire. Bien en deçà de cette concentration, des troubles de la vision ainsi que des problèmes neuronaux temporaires peuvent apparaître. De plus, l'ozone est lié au dioxyde d'azote via la réaction chimique suivante :



C'est aussi cette liaison entre les deux molécules qui rend leur étude parallèle pertinente. Nous remarquons que cette réaction consomme le NO , ce qui explique qu'en présence d'ozone, le monoxyde d'azote (NO) est rapidement converti en dioxyde d'azote (NO_2). C'est ce qui rend encore d'avantage pertinent de quantifier la présence de ces deux gaz.

1.2.2 Contexte scientifique du projet (ANR CAPTAIN)

Le projet ANR (**A**gence **N**ationale de la **R**echerche) **CAPTAIN** (**C**apteurs optiques pour la surveillance de la qualité de l'**a**ir (NO_2 , O_3)) implique plusieurs partenaires, industriels et académiques dans le but de créer un nouveau dispositif de détection plasmonique pour le contrôle de divers gaz polluants. Chacun des acteurs du projet a alors une tâche prédéfinie. Le laboratoire Hubert Curien est porteur de ce projet. Il s'occupe en premier lieu de la coordination des différentes tâches. De plus, il s'occupe de tout le design ainsi que la simulation électromagnétique des structures. La fabrication des réseaux (dits *master* dans le chapitre 3) fait aussi partie de ses tâches. Enfin, la caractérisation optique des structures ainsi que les tests préliminaires des capteurs (en mesure d'indice de réfraction et non de concentration en gaz) sont aussi gérés par le laboratoire Hubert Curien. Ce sont toutes ces missions (sauf la coordination globale) qui me furent demandées dans la thèse effectuée au laboratoire et présentées dans ce document. Ensuite, le second partenaire académique de ce projet est l'Institut Pascal, spécialiste des capteurs sous gaz et des couches fonctionnelles, il est en charge de superviser le dépôt des couches (métalliques et fonctionnelles) ainsi que toutes les caractérisations des transducteurs soumis aux différents gaz. Ce projet s'accompagne de deux partenaires industriels, tout d'abord l'entreprise Silsef qui effectue la réplification des structures développées au laboratoire Hubert Curien dans une optique d'industrialisation de la production. L'autre partenaire industriel est l'entreprise Envea, qui a pour mission de donner son expertise de spécialiste de capteurs environnementaux, avec la miniaturisation et l'implémentation de l'électronique finale pour la réalisation d'un prototype. La figure 1.1 résume cette répartition des tâches entre les partenaires académiques et industriels, qui sont en constante interaction.

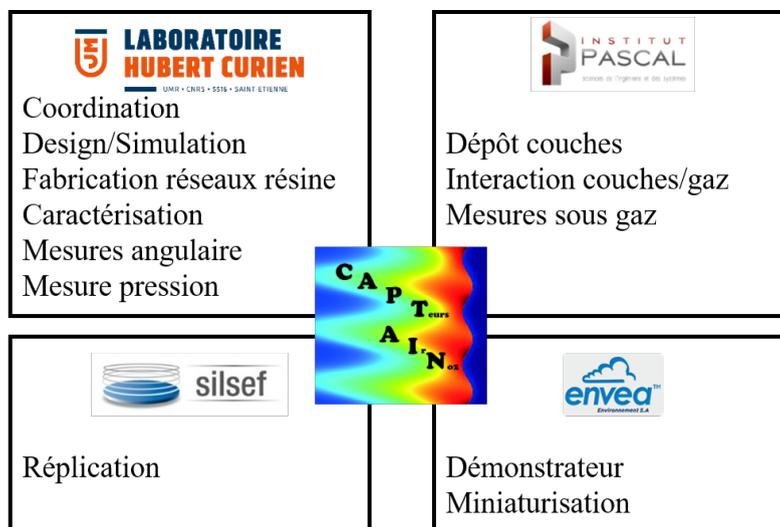


FIGURE 1.1 – Répartition des tâches et des missions entre les différents partenaires du projet ANR CAPTAIN (site web : <https://projet-captain.univ-st-etienne.fr/fr/projet-captain.html>).

Le but de ce projet financé par l'ANR est donc le développement de nouveaux micro-capteurs plasmoniques pour la détection de polluants atmosphériques avec une focalisation sur deux gaz très polluants : le dioxyde d'azote NO_2 et l'ozone O_3 . Si les capteurs plasmoniques sont déjà reportés dans la littérature, comme il sera présenté dans la section 1.4.5, ils restent assez peu utilisés dans le cadre des capteurs pour les polluants atmosphériques. L'idée ici est de présenter un nouveau type de capteurs, basé sur l'effet de la bascule énergétique plasmonique [2], pour la détection de gaz polluants avec un fort potentiel de miniaturisation et performances (notamment sélectivité et sensibilité).

1.2.3 Cahier des charges

Le cahier des charges du projet financé par l'ANR va ici être brièvement présenté. La volonté est d'avoir à la fin du projet un nouveau type de capteurs plasmoniques, bas coût, pour la détection de polluants atmosphériques. Les porteurs du projet défendent l'idée que ces capteurs peuvent rivaliser en termes de sensibilité avec les autres capteurs plasmoniques avec un réseau de diffraction profond en or tout en présentant une mise en œuvre plus aisée à l'utilisation. L'utilisation de couches fonctionnelles (phtalocyanine de cuivre et indigo) doit permettre la détection sensible et sélective de deux gaz polluants différents (le dioxyde d'azote et l'ozone). Le but initial était d'avoir une limite de détection sur le NO_2 grâce à une couche de phtalocyanine de cuivre de l'ordre de la dizaine de ppb (parties par milliard). Pour l' O_3 grâce à une couche d'indigo, la littérature présentant moins d'exemples, la preuve de la détection par la méthode plasmonique est la visée première. En plus de la sensibilité visée et de sa bonne sélectivité, le capteur devra être robuste au bruit et compact.

1.3 Transducteurs

Cette partie présente différents principes de transduction chimique en se restreignant toutefois aux mesures en phase gazeuse. Certains des principes restent vrais pour la mesure d'espèces en milieu liquide ou d'espèces biologiques (les *bio-capteurs*) mais ces autres types de transductions ne seront pas détaillés ici. L'idée de la transduction chimique est de transformer, de convertir, une certaine concentration d'espèces en un signal mesurable, communément électrique ou optique. Le signal mesurable sera le plus souvent un signal électrique : un matériau peut voir sa résistivité changer avec l'exposition à un gaz [3] mais nous nommerons transducteur l'ensemble composé d'un matériau (le plus souvent déposé sous forme de couche) et le système le comprenant. Les interactions entre un matériau et un gaz peuvent impliquer trois processus sous-jacents différents [4] :

- Une variation de densité électronique cela est observable avec les semi-conducteurs,
- Une variation de la distribution ionique comme cela est observable dans les électrolytes,
- Une adsorption catégorielle et préférentielle comme mis en jeu dans les polymères.

Ce sont surtout les deux premiers processus qui vont nous intéresser ici.

Parmi les précurseurs, Seiyama *et al.* [5] établissent dans les années 60 que les oxydes métalliques présentent des variations de leurs propriétés semi-conductrices quand ils sont soumis à une atmosphère gazeuse. Ces auteurs présentent des variations de résistance électrique de films de ZnO lorsqu'ils se trouvent en présence de gaz réducteurs. Ces premiers travaux permettront d'ouvrir la voie vers la détection de gaz par des oxydes métalliques [6-9]. Le changement des propriétés physiques des oxydes métalliques en présence de gaz vient d'une variation de stoechiométrie, due à la présence de défauts dans le réseau cristallin induisant des sites localisés possédant des atomes d'O liés différemment. Les gaz réducteurs en interaction vont remplir les sites déplétés en oxygène. Ceci est encore plus vrai en surface du matériau où la présence de l'interface induit la modification du diagramme de bande par rapport au coeur de celui-ci. La zone où se situe cette modification est communément nommée la *zone de charge d'espace* [10]. Dans cette zone le diagramme de bande, et donc les propriétés électroniques vont dépendre des défauts intrinsèques et aussi d'espèces extrinsèques présentes par adsorption. Cela permet de ne pas restreindre la détection aux seuls gaz réducteurs.

1.3.1 Conducteurs ioniques

Les conducteurs ioniques sont utilisés comme moyen de mesure depuis plus de 100 ans. En effet, leur utilisation première concerne les électrodes destinées à la mesure de pH [11, 12]. La création de tels conducteurs se fait par le dopage de matériaux via d'autres éléments de valence différente, ce dopage entraînant la création de sites anioniques, permettant, sous certaines conditions, le déplacement de porteurs de charges [13]. Dans le cadre des capteurs, les premiers travaux viennent de Weissbart [14] avec des capteurs à oxygène via du Zirconium dopé CaO, permettant d'avoir des porteurs de charges O^{2-} mobiles. La figure 1.2 montre les résultats de ce premier capteur électrolytique, ouvrant la voie à tout un champ de développements [15].

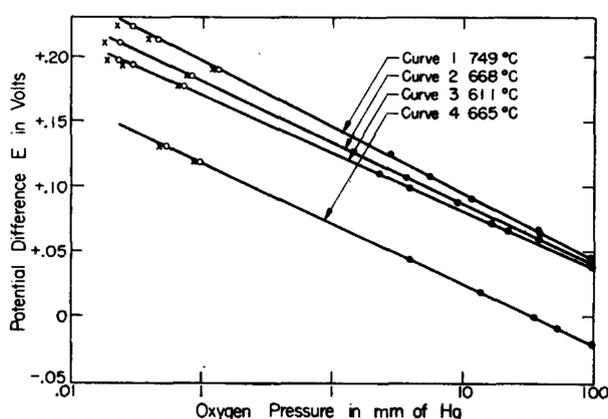


FIGURE 1.2 – Potentiel électrique d'une jauge Zr dopée CaO en fonction de la concentration en oxygène (échelle logarithmique) pour plusieurs températures de fonctionnement avec courbes théoriques (traits pleins) et résultats expérimentaux (cercles et croix) [14].

Ces capteurs sont utilisés de manière intensive dans l'industrie mettant en œuvre des processus de combustion et particulièrement dans l'automobile [16-18] où l'analyse des résidus de la combustion (fourneaux ou moteur) permet le contrôle ou l'optimisation de celle-ci. Dans ce cadre, le contrôle des oxydes azotés NO_x est également extrêmement fréquent [19]. Kalyakin, *et al.* développent en 2019 [20] un capteur ampérométrique à base de zircon stabilisé à l'oxyde d'yttrium permettant de détecter les NO_x , ici le N_2O ou l'ammoniac. La figure 1.3 montre les réponses courant/tension de cette structure avec des expositions à différentes concentrations de N_2O .

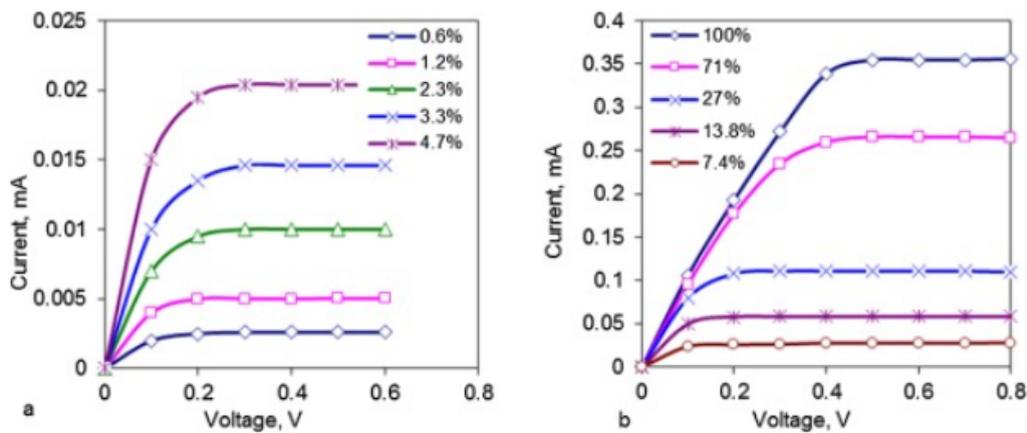


FIGURE 1.3 – Courant en fonction de la tension électrique pour des dispositifs de zircone stabilisé à l'oxyde d'yttrium en fonction de la concentration en N_2O pour deux gammes de concentration [20].

Les derniers développements tendent à montrer l'intérêt de tels capteurs, y compris dans la mesure de la qualité de l'air ambiant par rapport aux oxydes azotés [21]. En 2018 We, *et al.* [22] démontrent (figure 1.4) la détection de NO_2 via des électrodes entourant un hydrogel déformable avec des limites de détection de l'ordre du ppb.

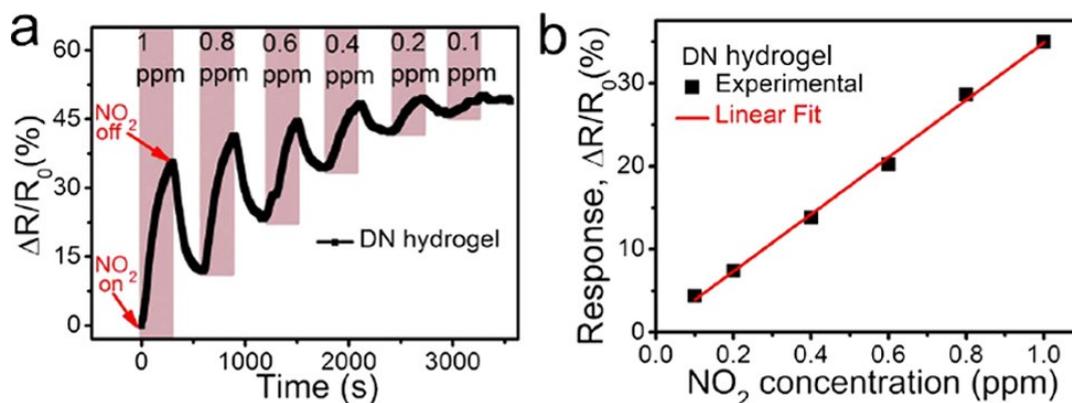


FIGURE 1.4 – (a) Variation relative de la résistance de l'hydrogel en fonction du temps pour des cycles d'exposition au NO_2 pour diverses concentrations. (b) Fonction de transfert de ce capteur donnant la variation de résistance relative en fonction de la concentration en NO_2 [22].

1.3.2 Semi-conducteurs moléculaires

Si les atomes peuvent se mettre en réseau pour créer des cristaux, ce ne sont pas les seuls. Les molécules peuvent aussi faire de même. De tels arrangements sont appelés *solides moléculaires*, le plus connu d'entre eux étant la glace (d'eau). Dans le cas où les molécules sont non polaires (donc pas comme la glace d'eau), les interactions entre molécules sont faibles, menant à de faibles résistances mécaniques. Dans la famille des solides moléculaires, les matériaux permettant les meilleurs semi-conducteurs moléculaires sont les phtalocyanines [23]. En effet [24], ils disposent d'une résistance à la température plutôt bonne [25], et peuvent aisément se sublimer sans détérioration pour effectuer des dépôts de couches minces [26-28]. Il existe une grande diversité de phtalocyanines pouvant être utilisées (suivant le type d'atome compris dans la structure et les groupements périphériques sur le macrocycle). Sur la figure 1.5, est représentée la structure d'une molécule

1.4. MÉTHODES DE TRANSDUCTION

de phtalocyanine, avec au centre un métal M pour donner différents types de phtalocyanines métalliques ou rien (sans M) pour avoir la phtalocyanine sans métal [29], appelée phtalocyanine libre.

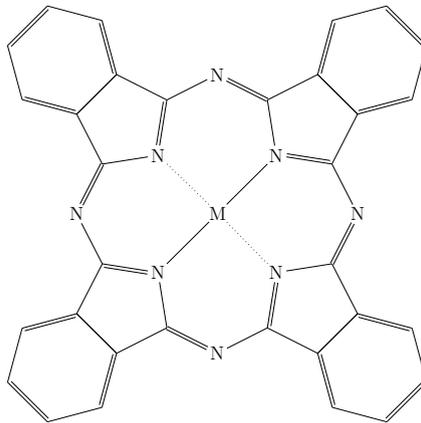


FIGURE 1.5 – Molécule de phtalocyanine avec au centre un atome métallique M.

Un travail récent [30] étudie la réponse de différentes phtalocyanines à certains gaz. Après un dépôt de phtalocyanine de cuivre (CuPc) ou de nickel (NiPc) sur du verre par évaporation thermique, deux électrodes d'argent sont placées sur cette couche [31] et le courant traversant la couche sous une tension de 100 V est mesuré avec la présence ou non de gaz. La figure 1.6 présente la réponse de ces couches à une exposition au benzène gazeux. Ils étudient aussi ces couches avec des mesures spectrales (UV-Vis et IR) pour mieux comprendre l'interaction entre les gaz et les molécules.

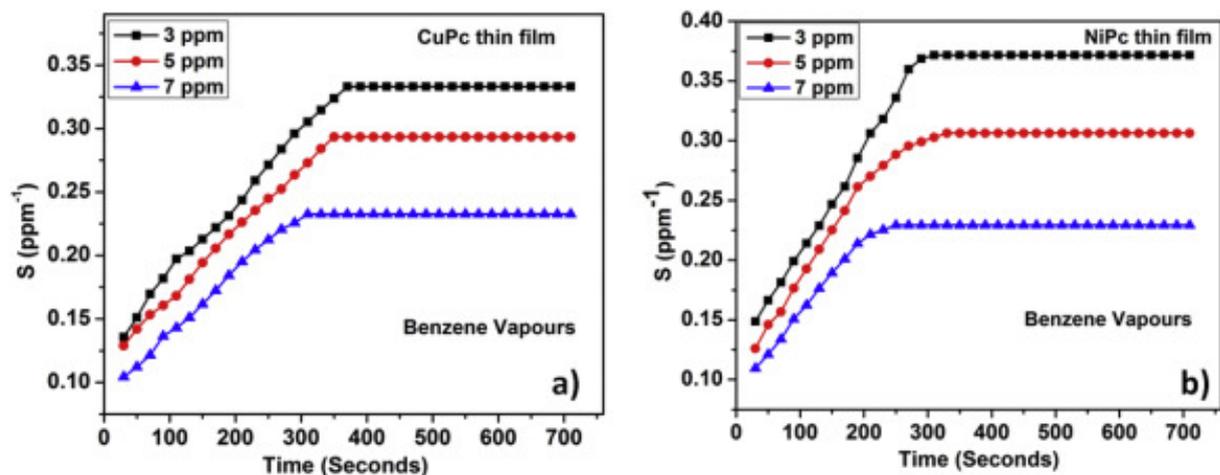


FIGURE 1.6 – Sensibilité des couches de (a) CuPc et de (b) NiPc au benzène en fonction du temps pour plusieurs concentrations [30].

1.4 Méthodes de transduction

Dans ce paragraphe, le but est de présenter différentes méthodes de transduction existantes pour la détection de gaz. D'autres matériaux et gaz non ciblés dans cette thèse sont aussi présentés ainsi que les géométries des transducteurs associés.

1.4.1 Micropoutres

L'étude des micropoutres comme possibles transducteurs est une adaptation bien connue de la technologie utilisée pour les microscopes à force atomique (AFM). Dans le cadre de la mesure AFM, les propriétés d'une poutre micrométrique sont modifiées lorsqu'elle se situe à quelques nanomètres d'une surface via les interactions de Van der Waals ainsi que les forces coulombiennes. Il est connu que ces mesures sont très sensibles au milieu extérieur (la température, l'hygrométrie, la pression, etc...) et des auteurs ont cherché à utiliser cette sensibilité dans les capteurs à gaz. En 1994, deux équipes [32, 33] ont, de manière concomitante, utilisé ces propriétés pour faire des mesures de présence de gaz, qui étaient considérées dans leur application comme parasites pour la mesure.

L'avantage de ces micropoutres est le très grand rapport surface/volume. De plus, la transposition des méthodes industrielles de fabrication utilisées en microélectronique (technologies planaires) permet la fabrication à grande échelle et relativement bas coût des poutres. Il ne reste alors qu'à revêtir la poutre nue d'une couche sensible, permettant de conformer la sensibilité du transducteur aux seuls gaz souhaités. Cette couche sensible va optimiser complètement le capteur en termes de sélectivité, de sensibilité et de réversibilité. Pour être à la fois sensible et sélectif, il faut utiliser des interactions spécifiques et réversibles de type non-covalentes comme la liaison hydrogène. Une autre possibilité est l'ajout de fonctions d'identification chimique ou biologique, méthode utilisée pour les bio-capteurs [34-37].

Les micropoutres peuvent être utilisées en régime statique ou dynamique mais il faut dans chaque cas prendre conscience que le milieu extérieur aura toujours une grande incidence sur la mesure.

1.4.1.1 Mode statique

Le mode statique exploite la dissymétrie de la structure. Nous nous retrouvons alors avec un modèle de bilame. En effet, la couche sensible déposée sur une face unique de la micropoutre, va avoir un comportement mécanique modulé par l'adsorption de molécules. En conséquence, la modification du module d'Young, et cet effet bilame, vont entraîner une flexion de la poutre par rapport à sa position d'équilibre.

La mesure de cette flexion est, en soi, une difficulté de la transduction par micropoutre. Il est possible de la mesurer de plusieurs manières, qui sont identiques à celles de la méthode dynamique :

- La mesure de la déflexion d'un faisceau laser avec une photodiode à 4 cadrans (la méthode utilisée en microscopie AFM),
- Une mesure d'une piezo-résistance placée sur la poutre, faisant office de jauge de contrainte,
- Une mesure de capacité entre la poutre et une électrode placée en vis à vis d'une de ces faces.

Une des difficultés de ce mode statique est la modélisation mathématique de la relation entre la concentration de gaz à mesurer et la modification de la poutre. En effet, les interactions complexes entre le gaz et la couche sensible rendent quasi impossible sa description par des équations. Il est en revanche possible de dériver des équations donnant la flexion de la poutre en fonction de la modification de la contrainte de la couche sensible. Wenzel *et al.* [38, 39] a réussi à formaliser des équations prenant en compte les différents effets mécaniques et viscoélastiques ainsi que la géométrie de la poutre. Plus récemment, Minami *et al.* [40] a encore été plus loin dans la modélisation de ces interactions.

Un exemple de mesure de gaz via la méthode des micropoutres en régime statique est une étude de Datskos pour la mesure du 2-mercaptoéthanol ($\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$) [41]. Pour

cela, une tête AFM (en forme de V) est utilisée, le gaz cible est un composé sulfuré et la couche sensible utilisée est de l'or. La mesure de la flexion de la poutre peut se faire par mesure de la déviation d'un faisceau laser en amont de la poutre. Une densité optique atténuée le faisceau dans le but de minimiser l'intensité incidente du laser. En effet, une intensité trop forte pourrait induire un échauffement global et donc une modification locale des propriétés mécaniques (du module d'Young) et une modification de la mesure. La figure 1.7 montre la réponse temporelle de leur capteur pour de faibles concentrations en 2-mercaptoethanol, proches de la limite de détection.

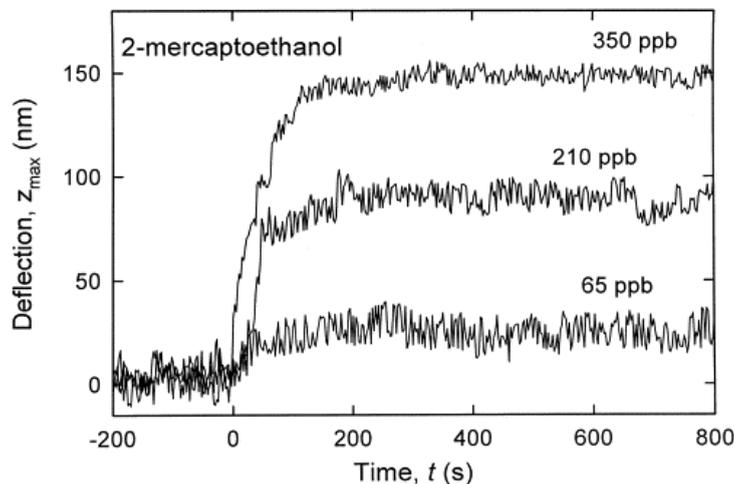


FIGURE 1.7 – Flexion de la micropoutre en fonction de la concentration en 2-mercaptoethanol, l'injection du gaz est faite en $t = 0$ secondes [41].

1.4.1.2 Mode dynamique

Le mode dynamique est, dans son implémentation et sa mesure, proche des balances à quartz. Il se différencie par le mesurande expérimental, qui est ici l'amplitude de la vibration en fonction de la fréquence. Un des points importants de ce mode est la nécessité de mettre en vibration la poutre pour faire la mesure. Cette mise en mouvement peut se faire via différents moyens comme l'utilisation de la force de Laplace [42], via une excitation électrothermique [43] ou encore par excitation piézoélectrique [44]. La mesure de cette variation d'amplitude peut se faire via deux manières : le balayage en fréquence ou la mise en œuvre d'un oscillateur prenant la poutre comme élément de base.

Le balayage en fréquence utilise une source externe et l'amplitude et la phase de la vibration de la poutre sont mesurées. La connaissance et le traitement de ces deux grandeurs permettent alors de trouver la position de la fréquence de résonance de la poutre. Cette méthode a le désavantage d'être lente mais elle permet de quantifier le facteur de qualité de la résonance, donnant alors directement des informations sur les pertes de la structure. La mise en place d'un oscillateur dans le cadre de capteurs à micropoutre est classique : la mise en place d'une boucle permettant de comparer le signal de sortie en entrée du système. L'amélioration de la limite de détection se fait par la diminution du bruit de mesure pour la mesure de la fréquence, demandant un bon facteur de qualité de la résonance.

Un exemple de mesure est donné dans l'article de Lange *et al.*, [45] illustré par la figure 1.8 via la technologie des semi-conducteurs, où est intégrée la micropoutre ainsi que le système de traitement électronique pour mettre en place l'oscillateur. Dans ce travail la mise en oscillation est faite par une méthode électrothermique et la mesure se fait par des résistances piézoélectriques en pont de Wheatstone, permettant des mesures de très faibles variations de résistance et donc de flexion de la poutre.

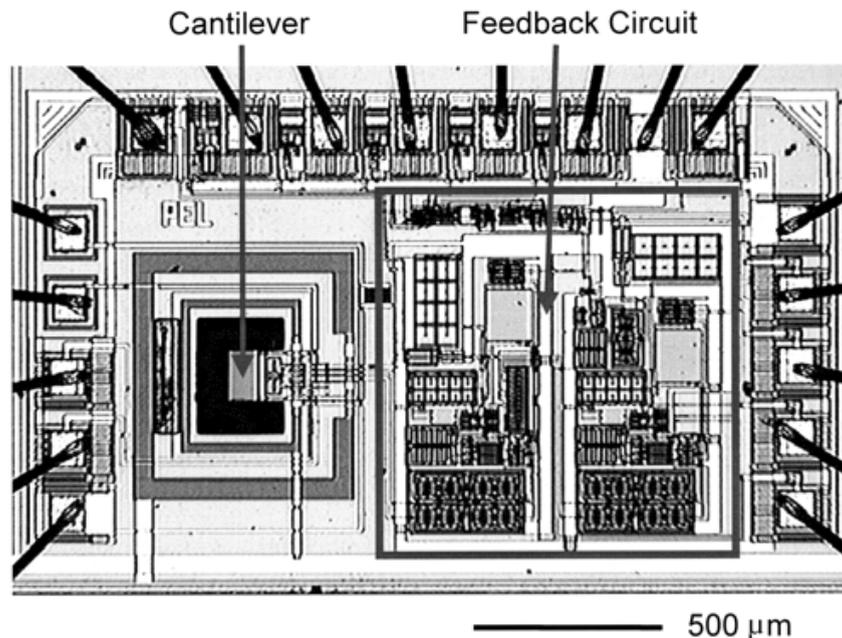


FIGURE 1.8 – Image au microscope de la micropoutre et du système de mise en oscillation sur une unique puce [45].

Dans cette étude à une fréquence de l'ordre de 300/400 kHz environ, une couche sensible de polymère PEUT (polyétheruréthane) modifie la fréquence selon son épaisseur. La figure 1.9 montre la réponse temporelle du dispositif soumis à différentes concentrations de gaz (ici du n-octane). L'analyse du rapport signal sur bruit donne une limite de détection de 2.5 ppm pour cette application. La limite de détection est liée au bruit de mesure sur la fréquence. La mesure à 5 ppm de la figure 1.9 correspond à un changement de masse de l'ordre de 2 pg, aussi il devient difficile de mesurer des masses beaucoup plus faibles que celles-ci.

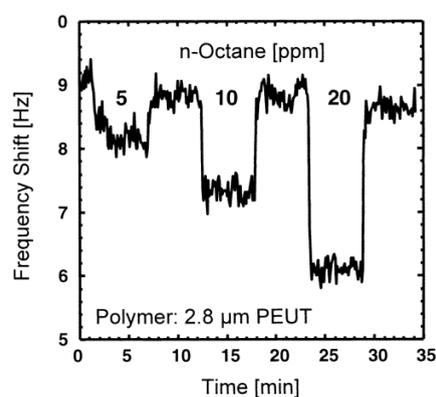


FIGURE 1.9 – Courbe de réponse temporelle du cantilever revêtu d'une couche sensible de 2.8 μm de polymère PEUT (polyétheruréthane) pour plusieurs expositions à du n-octane [45].

Néanmoins, en raison de la grande sensibilité de ces dispositifs aux interférences extérieures [46, 47], le risque de faux-positifs dus à des variations de nature physique (température, pression, vibration, etc...) n'est pas négligeable. Les contraintes de mise en œuvre d'exploitation de ces capteurs limitent bien souvent leur développement.

1.4.2 Transducteurs piézoélectriques

Une autre méthode de transduction utilisée est celle de la piézoélectricité, et plus précisément les microbalances à quartz (QCM). L'effet physique permettant la transduction dans ce genre de dispositifs est celui des ondes acoustiques et ces dispositifs sont très utilisés en détection chimique et biologique, car très sensibles à la variation de masse [48-52]. Le fait d'utiliser des ondes acoustiques demande des dispositifs actifs : il faut pouvoir non seulement trouver un moyen de mesure mais aussi un moyen d'excitation et de création des ondes acoustiques.

La base théorique de ces dispositifs remonte à la fin du XIX^e siècle avec les travaux de Jacques et Pierre Curie qui découvrent l'effet piézoélectrique : l'application d'une contrainte mécanique dans certains cristaux va faire naître un potentiel électrique. Les cristaux donnant lieu à cet effet sont ceux qui présentent dans leur configuration cristalline l'absence de symétrie centrale. L'application d'une contrainte va créer un ensemble de dipôles qui ne va globalement pas s'annuler (à cause de cette absence de symétrie). Ils découvrent ensuite que cet effet fonctionne aussi en inverse, à savoir que l'application d'un potentiel électrique va induire une contrainte mécanique dans le cristal, c'est cet effet qui est utilisé dans les capteurs à QCM.

Cet effet est aussi devenu essentiel en micro-électronique. Les horloges à quartz permettent l'obtention d'oscillateurs (fondamentaux pour les puces électroniques numériques) avec des fréquences très stables grâce aux travaux de Cady durant le début du XX^e siècle [53] : l'application d'un champ électrique alternatif va créer un mouvement oscillant d'une grande stabilité. Ces horloges doivent tout de même être placées dans un environnement contrôlé ; en effet, une modification de la géométrie (par augmentation de la température par exemple) va modifier la fréquence de résonance.

Des travaux assez anciens présentent l'utilisation de ces balances pour la détection, à la fois en milieu gazeux [54] ou en milieu aqueux [55].

Une des difficultés de cette méthode est la précision nécessaire lors de la coupe du cristal : il nécessite des angles de coupe particuliers pour fonctionner correctement. En effet, la découpe va déterminer quels modes de vibrations peuvent exister dans le cristal aux fréquences recherchées. Avoir en simultané des modes de vibration différents (cisaillement, flexion, etc..) peut induire une superposition des fréquences de résonance de ces modes. Un mode très utilisé est le mode de cisaillement et, comme dans une cavité optique, la découpe doit être un multiple de la longueur d'onde recherchée pour avoir une bonne résonance [56]. Des études mécaniques plus détaillées existent, basées sur une approche modale des QCM [57]. Le modèle mécanique "de base" pour les QCM est celui de Sauerbrey [54] qui donne une variation de la fréquence en fonction de la variation de masse du QCM. Ce modèle est une bonne approximation de la réalité tant que les variations de masse restent faibles [58]. Les dimensions des microbalances étant faibles, la rugosité de surface des cristaux et des couches a aussi son importance pour comprendre, décorrélérer les mécanismes et améliorer les résultats de mesures [59]. Il est possible, pour essayer de séparer ces différentes contributions, de faire des modèles approchés, comme cela a été fait en utilisant un modèle de lignes de transmission [60] permettant d'améliorer la mesure et l'interprétation des résultats. L'humidité joue aussi un grand rôle dans les propriétés mécaniques (via le changement de l'impédance acoustique du milieu environnant le quartz) et les cycles d'adsorption et de désorption des espèces [61].

Les microbalances peuvent être mises en œuvre selon différents modes :

"Actif" : c'est le mode classique de la microbalance à quartz. Un cristal de quartz couplé à des électrodes forme un résonateur. La modification d'une propriété physique de ce résonateur va modifier la fréquence de résonance de la balance, qui est

connue par un signal électrique, et devient alors le signal mesurable. Cette modification de fréquence doit être mesurée via un fruencemtre et la précision dépend de la connaissance et de la maîtrise de tous les paramètres externes à la mesure [62]. Un moyen de faire un oscillateur à partir de ce résonateur est l'utilisation de transistors [63] avec de nombreuses topologies venant de l'électronique [64].

"**Passif**" : ce mode demande la mesure de l'impédance complexe du système autour de la fréquence de résonance. La mesure et le traitement des résultats peuvent être plus complexes à mettre en place [65-68]. Il semble moins présent dans la littérature.

"**Couple**" : ce mode, plus complexe, ne sera pas detaille ici mais est décrit dans les références [69, 70].

De nombreux travaux ont été effectues sur la détection de gaz via les QCM. Par exemple la détection de gaz dangereux avec des QCM sur lesquels ont été deposes des nanocylindres de ZnO [71]. La figure 1.10 présente des mesures temporelles de réponse de QCM avec des cylindres de ZnO dopes Cu soumis à deux gaz différents ainsi que la fonction de transfert du capteur, montrant une réponse linéaire de celui-ci sur la plage de mesure tudiee. Une autre mesure cette fois-ci utilise comme couche sensible du diamant nano-cristallin pour la mesure du CO₂ et du NH₃ [72] tout en faisant en amont une analyse fréquentielle fine de leur structure et en aval une évaluation de l'impact de l'humidité sur la sensibilité de leur dispositif. La figure 1.11 montre la réponse sous air sec de QCM à leur premier mode vibratoire sous deux gaz différents, montrant clairement l'augmentation de la sensibilité des capteurs suite au dépôt des couches de diamant par rapport aux QCM nus.

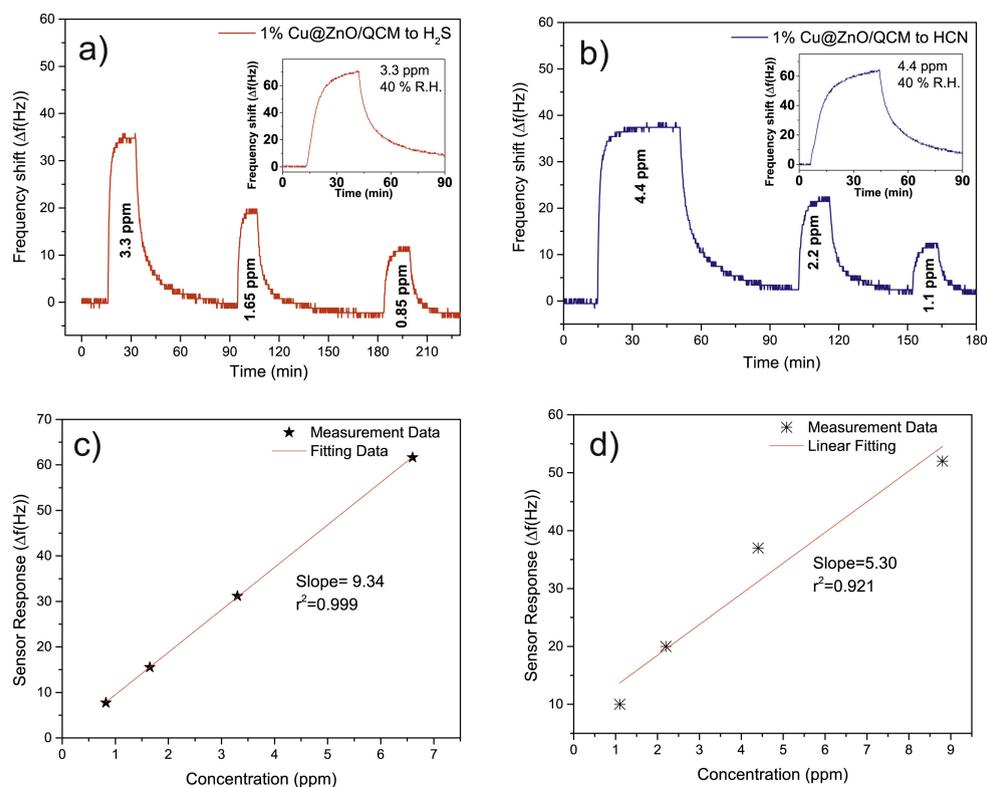


FIGURE 1.10 – Courbes de réponse des QCM recouverts de cylindres de ZnO dopes Cu soumis au (a) H₂S et (b) HCN. (c)-(d) Fonction de transfert de ces QCM pour les deux gaz [71].

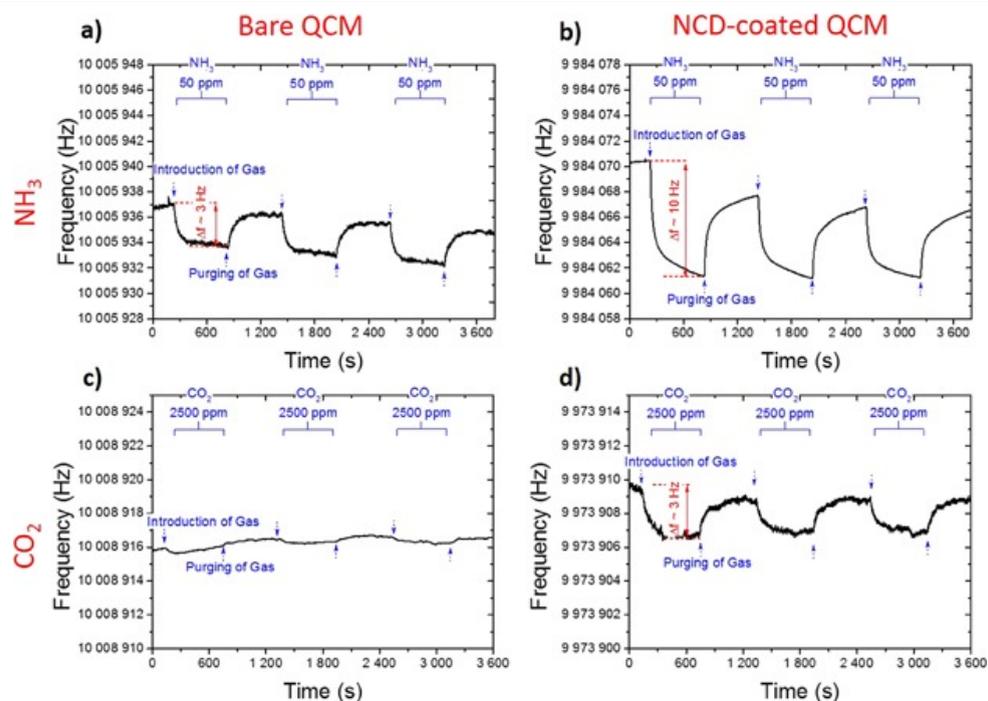


FIGURE 1.11 – Changement de la fréquence de résonance du premier mode propre des QCM avec trois injections de gaz pour du NH_3 à 50 ppm (ligne supérieure) et du CO_2 à 2500 ppm (ligne inférieure) pour (a-c) des QCM nus ou (b-d) recouverts de diamant nanocristallin [72].

Ces capteurs peuvent aussi être utilisés, comme les micropoutres, pour mesurer des quantités physiques [73, 74] ou pour caractériser des interactions complexes [75, 76].

1.4.3 Capteurs conductimétriques

Une méthode de mesure sous gaz extrêmement utilisée est la transduction conductimétrique [77, 78]. L'idée principale qui définit ces capteurs est l'utilisation de couches sensibles possédant des caractéristiques semi-conductrices, dont les propriétés électroniques vont être modifiées avec la présence de gaz. Là où, pour les semi-conducteurs atomiques inorganiques, les propriétés semi-conductrices sont définies via la distance énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction, celles des semi-conducteurs moléculaires organiques dépendent des distances entre la plus haute orbitale moléculaire observée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vide (LUMO). Des parallèles, non détaillés ici, sont possibles entre les deux familles [79]. Dans le cadre des capteurs conductimétriques, c'est la propriété de conduction de ces couches sensibles qui nous intéresse. Pour les semi-conducteurs moléculaires, la présence d'un gaz oxydant va créer un dopage par physisorption d'espèces gazeuses et donc induire la présence de porteurs de charges qui vont modifier la conductivité générale de la couche.

La diversité des transductions conductimétriques est très importante, elle se décline dans de nombreux dispositifs qui sont issus des composants électroniques tels que des résistors [80, 81] ou basés sur des jonctions p-n (comme des diodes [82, 83] ou des transistors [84-86]). Il est possible de caractériser et de différencier ces différents dispositifs par leur fonction de transfert, à savoir la courbe de l'intensité du courant en fonction de la tension appliquée. Si, pour un dispositif ohmique la courbe est une droite, elle peut aussi apparaître sous la forme caractéristique d'une diode ou même de courbes de gain pour les transistors. C'est le tracé de ces courbes (de façon complète ou locale en un point critique) qui va donner la réponse du capteur à un gaz. Une explication succincte des propriétés de

ces capteurs à gaz est donnée dans les références [87, 88].

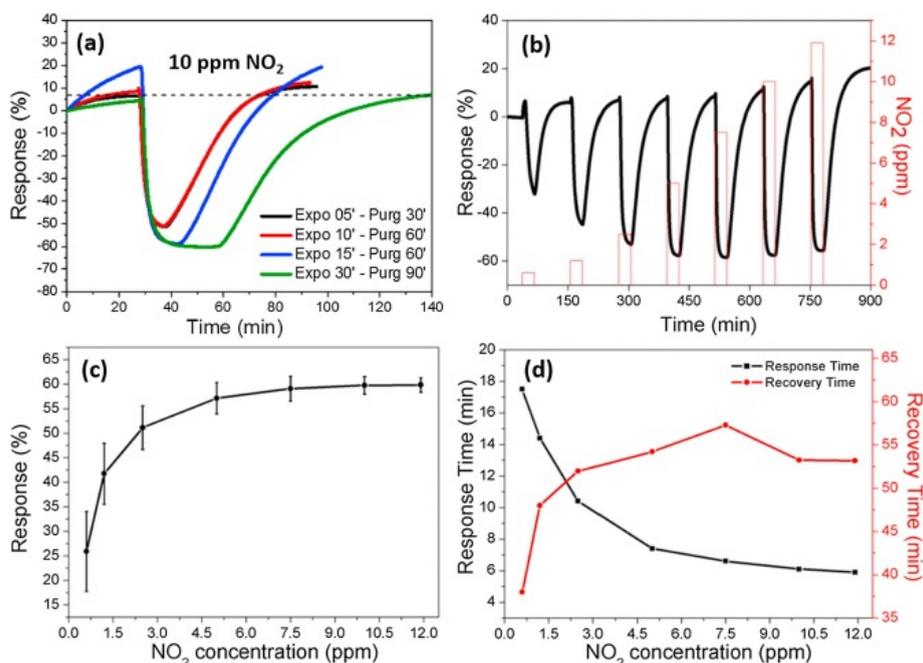


FIGURE 1.12 – (a) Mesure de la réponse (variation de résistance) de films de SnS₂-rGO sous 10 ppm de NO₂ avec divers temps d'exposition et de purge (à 80°C), (b) Réponse temporelle pour différentes concentrations de NO₂, (c) Fonction de transfert du capteur et (d) Temps de réponse (de 0 à 90%) et de recouvrement (100 à 10%) (exposition de 30 min et purge de 90 min) pour différentes concentrations [89].

Le premier travail présenté ici permet la mesure du NO₂ grâce à une couche de SnS₂ avec du graphène oxydé-réduit (SnS₂-rGO) pour des mesures à relativement basses températures en mesurant la résistance de la couche [89]. La figure 1.12 montre alors la réponse temporelle d'un tel capteur ainsi que sa fonction de transfert, qui est visiblement non linéaire. Une courbe intéressante est celle de la figure 1.12 (d) qui présente des temps de réponse qui sont dépendants de la concentration. Aussi, il y a dans cette étude la démonstration d'une bonne sélectivité de la couche au dioxyde d'azote comme le reporte la figure 1.13.

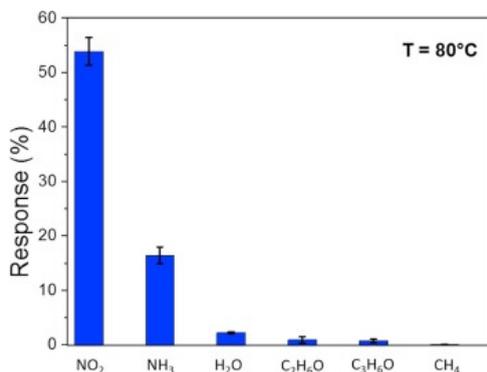


FIGURE 1.13 – Étude de la sélectivité du capteur avec une exposition de 5 min à 11.9 ppm de NO₂, 99 ppm de NH₃, 50% d'humidité (H₂O), 50 ppm de C₂H₆O, 50.5 ppm de C₃H₆O et 10 ppm de CH₄ [89].

Une autre étude reporte un transistor à effet de champ avec une couche de polyméthacrylate (PMMA) pour la mesure de la concentration de NH₃ [90]. Ici les caractéristiques

de courant du transistor organique vont être étudiées. Sous des tensions entre le drain et la source ainsi qu'entre la grille et la source de -40 V , le courant entre le drain et la source est mesuré en fonction du temps pour différentes concentrations de NH_3 , présenté en figure 1.14. Cette étude montre aussi, ce qui n'est pas toujours le cas, des mesures avant et après un vieillissement de quelques jours, montrant alors qu'en sortie directe de fabrication, le capteur montre des réponses différentes sur des temps plus longs. Ici, nous voyons bien la difficulté majeure qui apparaît pour certaines mesures conductimétriques : le courant à mesurer est de l'ordre de la dizaine de μA , ce qui demande alors des ampèremètres de grande qualité en termes de résolution ainsi que des perturbations électromagnétiques environnantes les plus faibles possibles.

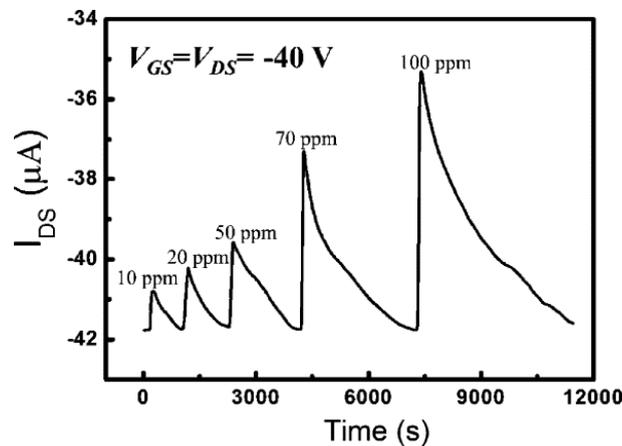


FIGURE 1.14 – Courant drain-source pour des tensions drain et grille-source de -40 V en fonction du temps pour diverses concentrations de NH_3 [90].

1.4.4 Méthodes optiques "classiques"

De nombreuses méthodes de transduction optiques existent pour les capteurs à gaz et nous nous intéresserons à celles les plus présentes dans la littérature et les plus adaptées à une application capteur, donc avec un encombrement pouvant être réduit.

1.4.4.1 Méthodes spectroscopiques

La spectroscopie pour l'étude des gaz est très ancienne [91]. Elle remonte aux travaux de Newton sur la dispersion de la lumière par un prisme et principalement ensuite en 1814 quand Fraunhofer étudia les raies d'absorption dans le spectre solaire, dispersé par un réseau de diffraction. L'étude des gaz via leur spectre d'absorption fut ensuite l'objet de travaux de nombreux scientifiques. Aujourd'hui, les méthodes de spectroscopie pour les capteurs à gaz ne se limitent pas aux classiques méthodes par émission, absorption ou fluorescence mais sont souvent des méthodes couplées. Si, dans les parties suivantes (sections 1.4.4.2, 1.4.4.3 et 1.4.5) une mesure spectrale pourra être faite, ce sera un moyen de caractériser la transduction. Ici, nous allons décrire les études où la transduction se fait directement par spectroscopie, qui est alors essentiellement de la spectroscopie d'absorption. L'avantage de ces méthodes spectroscopiques est la mesure possible à grande distance, via des mesures avec des satellites [92].

Les technologies présentées ci-après sont alors des cas qui s'appliquent parfois plus aux analyseurs de gaz (plus performants et moins portatifs) qu'aux capteurs. La mesure de l'absorption de faibles concentrations de gaz étant difficile, le faisceau de lumière passe alors presque toujours plusieurs fois dans le gaz via une cavité, le terme consacré est alors

celui de la spectroscopie à cavité optique. Il est possible alors de présenter des études de détection de gaz avec des diodes laser multimodes ou accordables avec des cavités comme dans [93] pour de la détection d'hydrogène, pour la détection de méthane [94], pour de la détection couplée de méthane et d'acétylène [95] ou pour la détection de NO_2 [96, 97]. Au lieu de cavité en espace libre, il a été montré qu'il est possible d'améliorer la sensibilité en remplaçant celle-ci par un guide d'onde en contact avec le gaz pour augmenter le temps d'interaction [98]. La section suivante détaille aussi d'autres études à l'aide de guides d'ondes.

1.4.4.2 Onde évanescente

Une mesure optique aussi possible est celle par onde évanescente par exemple dans un guide d'onde. Un mode se propageant dans un guide d'onde va posséder une partie de son champ hors du guide, c'est ce qui est appelé la partie évanescente du mode guidé. Quand cette onde est dans un milieu dont les propriétés changent, la constante de propagation et plus généralement les propriétés du mode dans son ensemble vont s'en retrouver modifiées. Pour rester succincts, nous allons nous limiter à une présentation brève des fibres microstructurées, et non à d'autres types de dispositifs [99-101]. En effet, dans la section suivante sur l'interférométrie, d'autres dispositifs basés sur des modes guidés seront présentés.

Les fibres microstructurées possèdent une structure avec des trous, comme présenté dans la figure 1.15 [102] permettant une multiplicité d'applications. En effet, cette microstructuration permet l'existence de modes optiques particuliers, comme par exemple des modes présentant un confinement incomparable avec ceux se propageant dans les fibres optiques dites classiques, en ajoutant par contre une beaucoup plus grande complexité de fabrication.

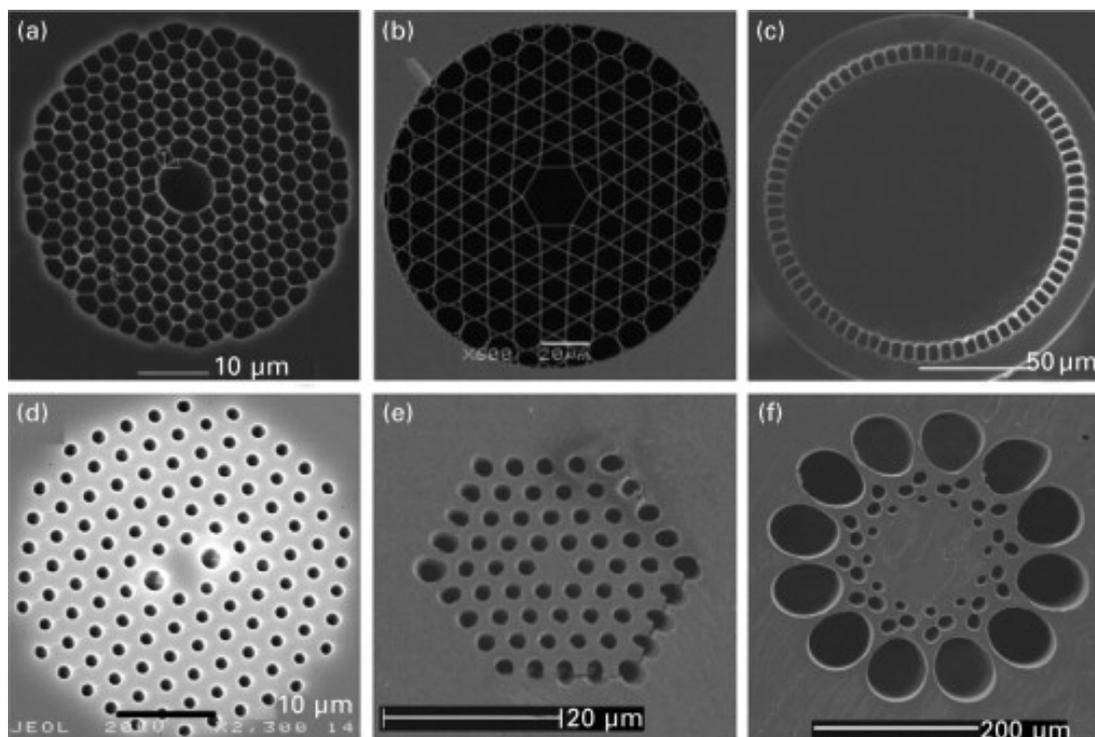


FIGURE 1.15 – Présentation de divers types de fibres microstructurées. (a) Fibre à band gap photonique [103] (b) Fibre avec structure tri-hexagonale (dite Kagome) [104] (c) Fibre avec haute ouverture numérique [105] (d) Fibre biréfringente [106] (e) Fibre polymère microstructurée monomode (f) Fibre polymère microstructurée à grande bande passante. Extrait de [102].

1.4. MÉTHODES DE TRANSDUCTION

Nous nous intéressons ici alors à la possibilité d'avoir une partie du champ du mode se propageant dans la fibre qui se trouve dans ces parties "évidées", servant alors de sonde dans le milieu. Il suffit de modifier les propriétés optiques dans ces trous pour modifier les propriétés du mode et donc servir de capteur. Ci-après, trois exemples de travaux concernant des capteurs à gaz via des fibres microstructurées sont présentés. Le premier présente une fibre avec une distribution aléatoire de trous avec une image MEB d'une telle fibre utilisée pour la détection d'acétylène [107] (figure 1.16). La figure 1.17 montre les spectres de transmission et d'absorption de l'acétylène pour cette fibre à 1.4 bar.

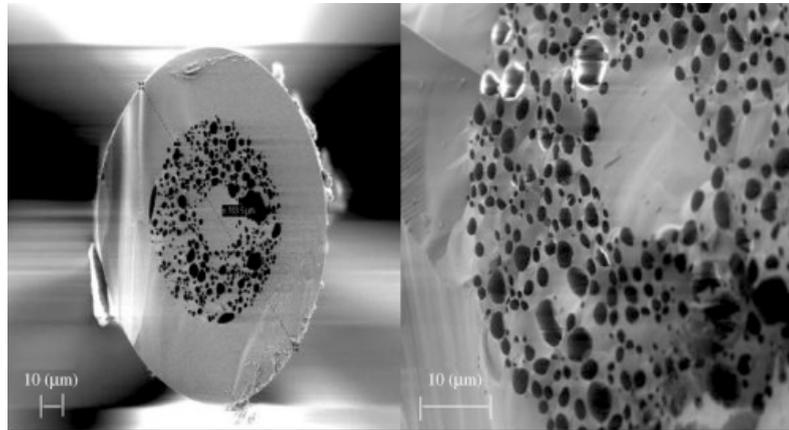


FIGURE 1.16 – Image MEB d'une fibre silice monomode possédant une distribution aléatoire de trous autour du cœur [107].

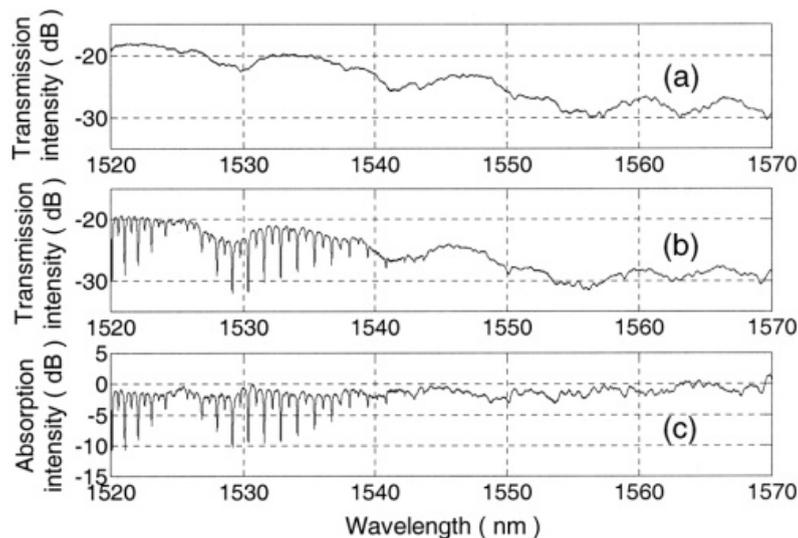


FIGURE 1.17 – Spectre en transmission de la fibre (a) sous air et (b) sous 1.4 bar d'acétylène et donc (c) l'absorption de l'acétylène [107].

D'autres travaux présentent des fibres où un dépôt d'oxyde métallique, sensible à certains gaz, est effectué sur les parois des parties évidées [108]. La figure 1.18 montre alors la réponse (déphasage) pour diverses concentrations (de 130 à 10 ppm) de telles fibres pour deux dépôts différents, pour la détection d'ammoniac.

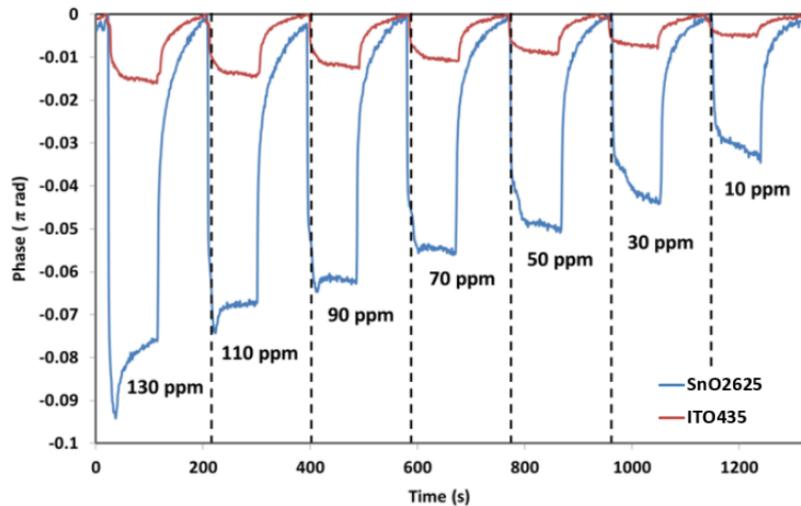


FIGURE 1.18 – Réponse en phase de la fibre microstructurée avec deux dépôts différents ($\text{SnO}_2/625$ (625 nm de SnO_2) et $\text{ITO}/435$ (435 nm d'ITO)) pour diverses concentrations (130 à 10 ppm) d'ammoniac [108].

Enfin, la dernière étude sur les fibres microstructurées utilise des fibres microstructurées dans un montage interférométrique (type Mach-Zehnder) et nous ne nous intéresserons ici qu'à la partie fibre optique. L'idée est d'avoir une fibre microstructurée qui est trempée dans une solution sol-gel TiO_2 avec des boîtes quantiques alliées à du graphène ($\text{TiO}_2/\text{af-GQDs}$) pour la détection de sulfure d'hydrogène (H_2S) [109]. La figure 1.19 présente alors la réponse spectrale du capteur pour diverses concentrations d' H_2S ainsi que des tests montrant une bonne sélectivité face à d'autres gaz et un temps de retour à la normale après exposition relativement courts.

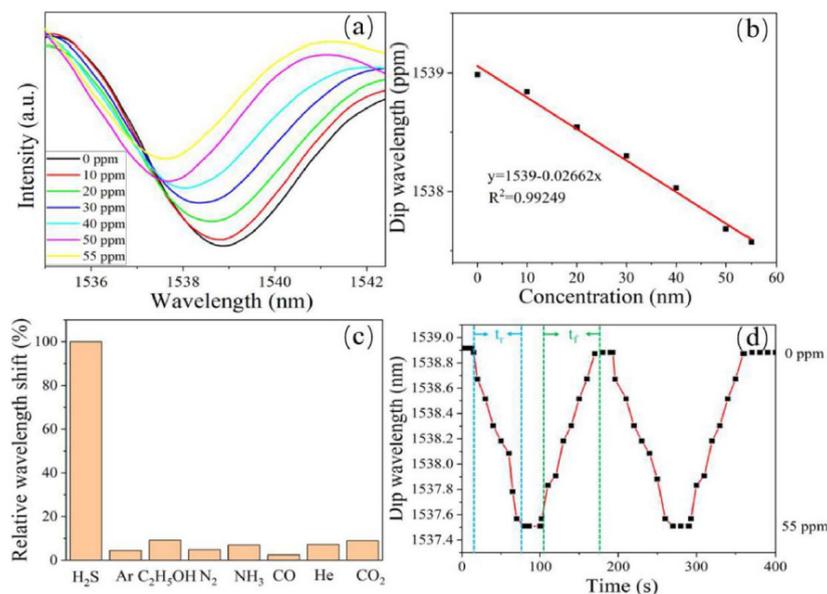


FIGURE 1.19 – (a) Réponse du dispositif pour plusieurs concentrations en H_2S (de 0 à 55 ppm), (b) Fonction de transfert du capteur en traçant la longueur d'onde du minimum en fonction de la concentration, (c) Tests de sélectivité vis-à-vis d'autres gaz et (d) Temps de réponse du capteur (H_2S) [109].

1.4.4.3 Interférométrie

Les capteurs optiques interférométriques visent à utiliser la précision de l'interférométrie couplée la plupart du temps à la présence d'ondes évanescentes pour sonder le milieu d'intérêt. Les dispositifs interférométriques les plus utilisés sont l'interféromètre de Mach-Zehnder ainsi que l'interféromètre de Michelson mis en place en optique intégrée. Les deux sont très proches, et vont, à partir d'une source unique, créer deux chemins optiques différents. Un premier faisceau va traverser un bras, dit de référence, et va subir un retard lors de sa propagation. Un second bras, le bras de mesure, va porter l'onde qui va sonder le milieu de mesure et accumuler une phase différente (en plus d'une possible perte en intensité) à cause de la variation de trajet optique entre le bras de référence et le milieu à sonder. Un dernier élément recombine ces deux faisceaux et l'analyse du signal d'interférence donnera la réponse du capteur.

Le grand intérêt des dispositifs interférométriques a toujours été leur grande sensibilité, la mesure de la différence de phase entre les deux faisceaux peut en effet permettre de mesurer divers effets demandant une grande sensibilité [110]. S'il existe beaucoup de littérature sur l'interférométrie de Michelson dans le cadre de capteurs à gaz [111-114] nous préférons nous concentrer ici sur l'interférométrie de Mach-Zehnder en optique intégrée. Dans ce cas, tout le dispositif peut être miniaturisé avec l'utilisation de guides d'ondes optiques séparés en deux bras ainsi que la recombinaison des ondes via des coupleurs. En optique intégrée, les deux faisceaux sont des modes guidés dans les guides d'ondes, possédant une partie évanescente qui va voir le milieu qui nous intéresse dans l'un des bras et donc le sonder. Cette modification du milieu d'intérêt va modifier les propriétés du mode et donc aussi sa constante de propagation (*i.e.* sa vitesse de phase) modifiant de ce fait sa phase au niveau du recouplage par rapport au bras de référence.

La première étude présentée ici permet de montrer la géométrie la plus classique d'un interféromètre de Mach-Zehnder en optique intégrée. Ceci est présenté sur la figure 1.20 extraite de la référence [115] où est présentée la structure à deux bras, celui de référence qui est enterré et celui de mesure qui "voit" le milieu à sonder. Cette étude présente aussi une particularité de ces interféromètres en optique intégrée : il faut avoir une distance suffisante entre les deux bras sinon les modes guidés dans chacun d'entre eux ne vont plus seulement voir un champ propagé mais aussi celui dans l'autre bras. Dans ce cas là, l'utilisation d'un bras de référence perd de son intérêt et la sensibilité s'en verra réduite. On ne parle plus alors seulement de modes mais de super-modes, qui peuvent induire du couplage des champs entre les deux bras de l'interféromètre [116]. Le test de cette structure sous acétone en grande concentration est ensuite effectué et est présenté dans la figure 1.21 où il est possible de voir le grand retard du capteur entre les entrées et sorties du gaz, ce qui en fait une grande limitation.

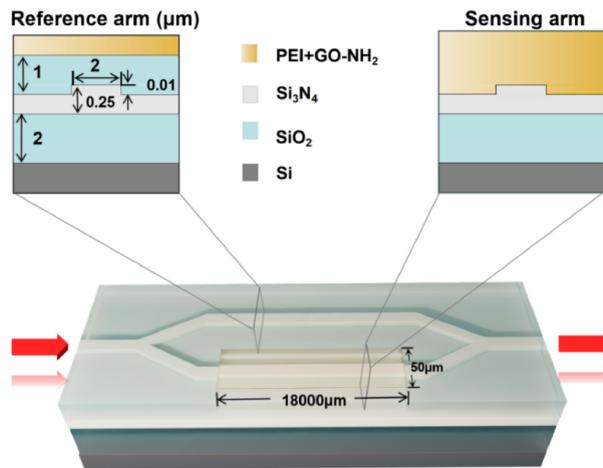


FIGURE 1.20 – Structure de l'interféromètre de Mach-Zehnder en 3D, présentant le bras de référence et le bras de mesure [115].

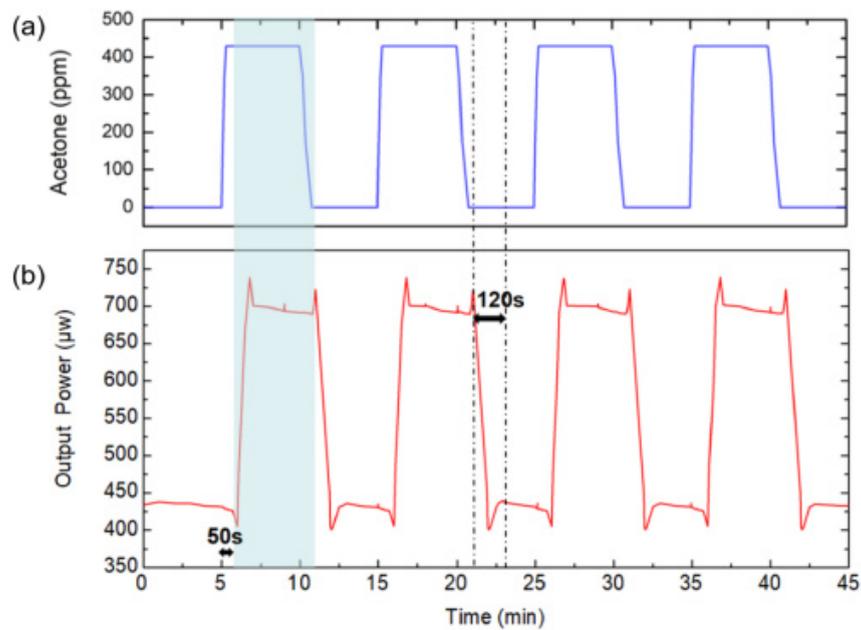


FIGURE 1.21 – Réponse du capteur en intensité (b) en sortie de l'interféromètre pour plusieurs expositions à l'acétone sous grande concentration (a) [115].

Un autre article [117], plus ancien, présente un interféromètre en polymère avec des mesures vis-à-vis de nombreux gaz, dont les réponses sont illustrées sur la figure 1.22 ainsi qu'une fonction de transfert pour un gaz particulier, le perchloroéthylène, en figure 1.23.

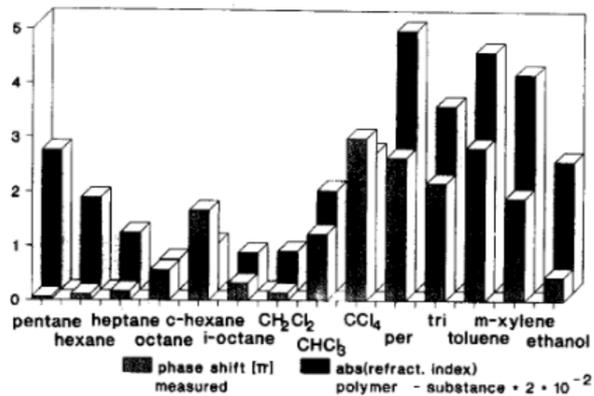


FIGURE 1.22 – Réponse du capteur à de nombreux gaz exprimée en variation de phase en radiant (premier plan) et variation d'indice (arrière-plan [117]).

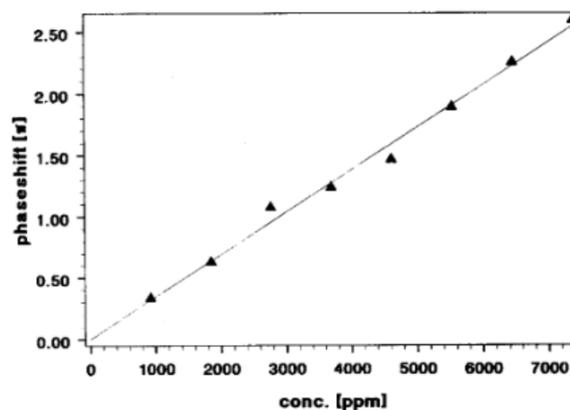


FIGURE 1.23 – Fonction de transfert du capteur avec le gaz perchloroéthylène [117].

Ces figures montrent alors la difficulté d'avoir une bonne sélectivité sur les gaz avec ce type de capteur (figure 1.22), mais cette méthode a l'avantage de présenter une réponse linéaire en fonction de la concentration en gaz (figure 1.23).

Enfin, une dernière étude présente une structure originale, à savoir un interféromètre de Mach-Zehnder en optique intégrée avec une boucle en fin de l'interféromètre ainsi qu'une géométrie différente pour les deux bras [118]. L'architecture est décrite sur la figure 1.24. Des résultats de simulation, représentés sur la figure 1.25, montrent la réponse spectrale du capteur pour différents indices de réfraction dans le bras de mesure. Aussi, les auteurs de cette étude ont effectué la fabrication et la vérification expérimentale à vide de leur structure, démontrant la faisabilité de ce concept et de cette géométrie pour la fabrication d'un capteur à gaz.

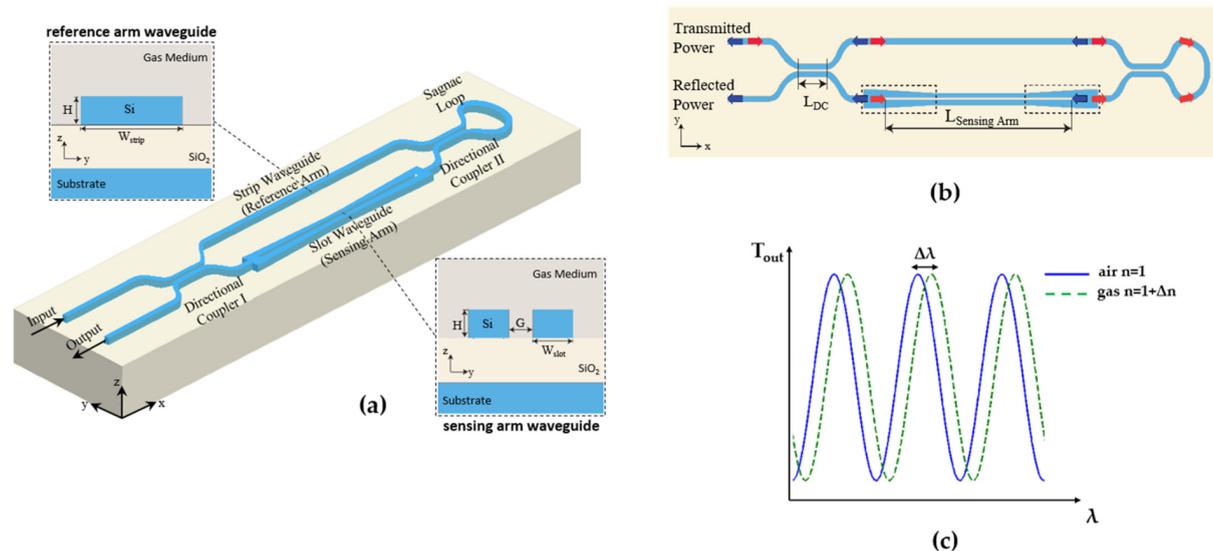


FIGURE 1.24 – Schéma de la structure de l'interféromètre de Mach-Zehnder avec une boucle à la fin de celui-ci [118].

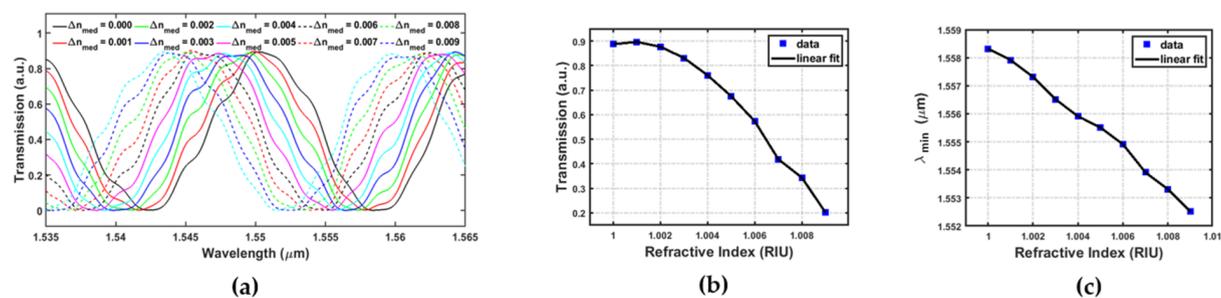


FIGURE 1.25 – (a) Réponse spectrale en fonction de l'indice de réfraction, (b) Valeur de transmission à 1550 nm et (c) Déplacement de la position du minimum en fonction de l'indice optique [118].

Nous constatons sur cette dernière figure 1.25 (c) que la variation de la position de résonance est linéaire en fonction de la variation d'indice de réfraction mais avec une faible sensibilité. La valeur de la transmittance à 1550 nm (figure 1.25 (b)) présente une grande variation avec le changement d'indice mais cette réponse a le défaut d'être non-linéaire.

1.4.5 Méthodes plasmoniques

Si, dans la section précédente, nous avons présenté des méthodes optiques qualifiées de "classiques", nous allons ici aborder le domaine des capteurs optiques un peu plus exotique des capteurs plasmoniques. Ceux-ci se caractérisent par la présence de métal dans le dispositif, un faible volume d'interaction ainsi que d'une grande sensibilité, potentiellement. C'est en sorte une extension des méthodes par ondes évanescentes présentées précédemment mais où la lumière évanescente va être créée par un autre effet physique. Ici c'est l'interaction entre la lumière et un métal (une fine couche de métal, une couche métallique ondulée, une nanoparticule, etc..) qui va directement créer un champ électrique localisé : un plasmon de surface. La théorie et le fonctionnement des plasmons seront expliqués dans le second chapitre de cette thèse. Nous ne regarderons ici que l'utilisation de dispositifs pour la détection [119] sans rentrer dans des explications approfondies.

1.4. MÉTHODES DE TRANSDUCTION

Historiquement, ce sont sûrement les méthodes plasmoniques par excitation de Kretschmann [120] qui sont les plus utilisées. Un prisme est recouvert d'une fine couche de métal et une lumière arrivant par le prisme en polarisation TM (le champ électrique vibrant dans le plan d'incidence) va créer un plasmon de surface, localisé à l'interface entre le métal et le milieu extérieur pour une condition précise d'angle et de longueur d'onde de l'onde incidente. Ce phénomène localisé est très sensible aux propriétés optiques du milieu environnant. En recouvrant le métal d'une couche sensible, il est alors possible de mettre en œuvre des capteurs extrêmement sensibles [121-124].

Par extension de ce phénomène, la mise en place de nanoparticules métalliques en surface d'un matériau dans le cadre de la spectroscopie Raman peut augmenter l'efficacité des signaux Raman et permettre alors d'obtenir des résultats intéressants en termes de capteurs de gaz. Ce phénomène d'exaltation est appelé SERS pour Surface Enhanced Raman Spectroscopy, découvert en 1974 [125] et conduit alors à de nombreuses applications concernant la détection de gaz [126, 127].

Un premier exemple est basé sur une structure typique de type Kretschmann pour la détection de NO_2 consistant en un prisme recouvert d'une couche d'or portant le plasmon et d'une couche de ZnO permettant la sélectivité du gaz [128]. La figure 1.26 montre la réponse et fonction de transfert du capteur ainsi que sa sélectivité relative. Si la sélectivité du capteur est bonne, sans être exceptionnelle, la sensibilité de celui-ci est très bonne pour une structure relativement simple comparativement à d'autres types de capteurs présentés précédemment, montrant l'intérêt des capteurs plasmoniques.

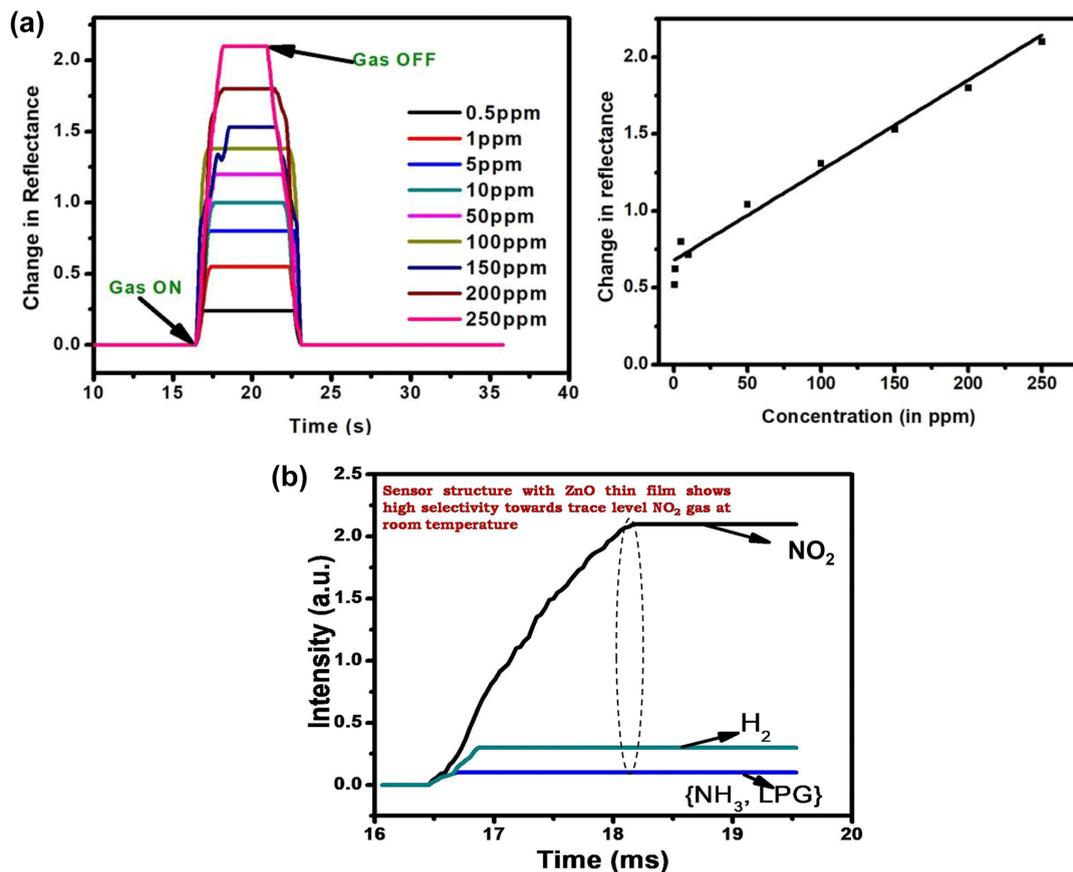


FIGURE 1.26 – (a) Réponse temporelle du capteur exposé à différentes concentrations de NO_2 et fonction de transfert du capteur. (b) Test de sélectivité du capteur [128].

Dans une structure similaire, l'utilisation d'une couche d'or nanoporeuse peut permettre un bon volume d'interaction entre le plasmon et la partie à mesurer pour une détection

de sulfure d'hydrogène [129]. La figure 1.27 montre la variation de la réponse spectrale à plusieurs temps pour une exposition à 100 ppm d' H_2S . Il est possible de voir que la variation d'intensité maximale ne se fait pas à la résonance mais sur la pente en aval du pic de résonance, ce qui est habituel avec ce type de capteurs. L'étude présentée montre par contre une impossibilité à revenir à un état initial une fois le capteur exposé au H_2S (dans les temps présentés), démontrant la non réversibilité de cette transduction.

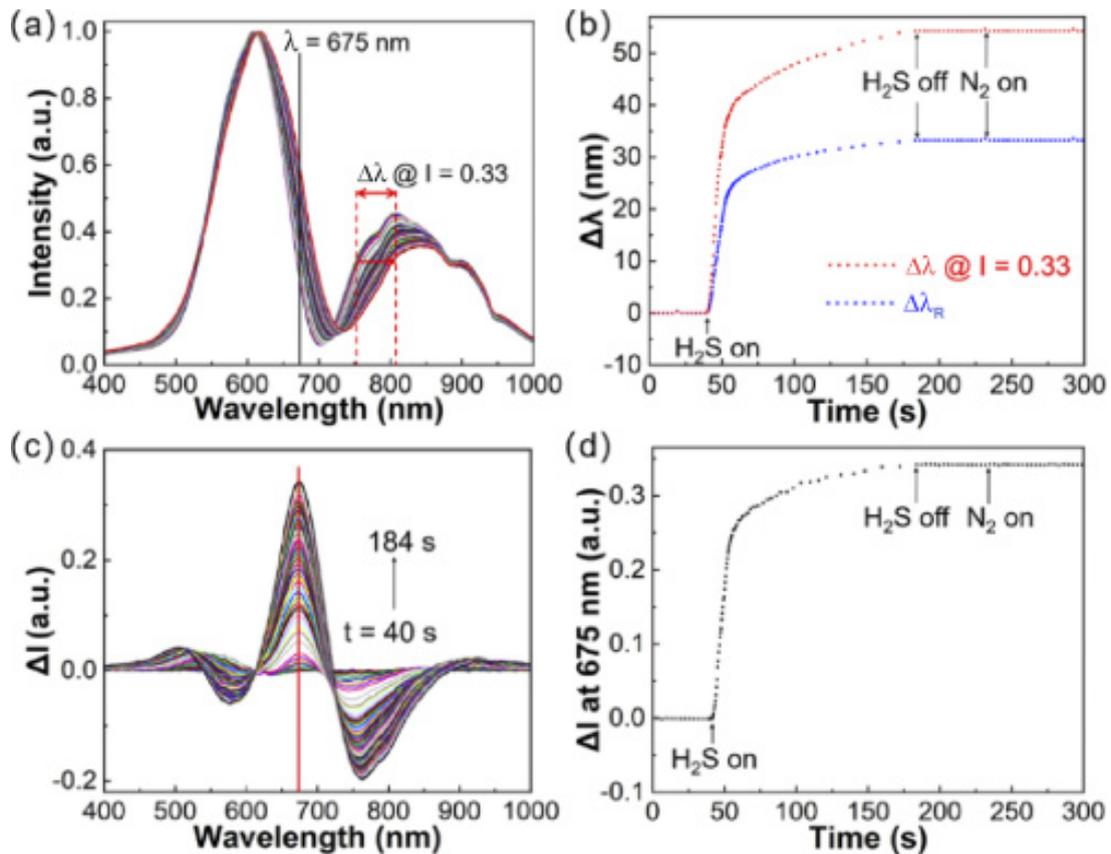


FIGURE 1.27 – (a) Réponse spectrale en réflexion en fonction du temps à 100 ppm de sulfure d'hydrogène. (b) Modification de la longueur d'onde de résonance (vers 700 nm) et pour une réflectance initiale de 0.33 (à 675 nm). (c) Variations du spectre par rapport au spectre initial à plusieurs instants donnés. (d) Réponse temporelle de la variation d'intensité réfléchie à 675 nm [129].

Un autre exemple présente un Mach-Zehnder modifié afin de créer une interaction plasmonique et mesure d'hydrogène via une couche de palladium [130]. La figure 1.28 montre le schéma 3D ainsi que des images au microscope optique du dispositif. La figure 1.29, elle, présente les résultats expérimentaux, montrant bien une variation de la longueur d'onde de résonance en fonction de la concentration en hydrogène, avec une réponse temporelle plutôt lente mais avec une bonne sensibilité.

1.4. MÉTHODES DE TRANSDUCTION

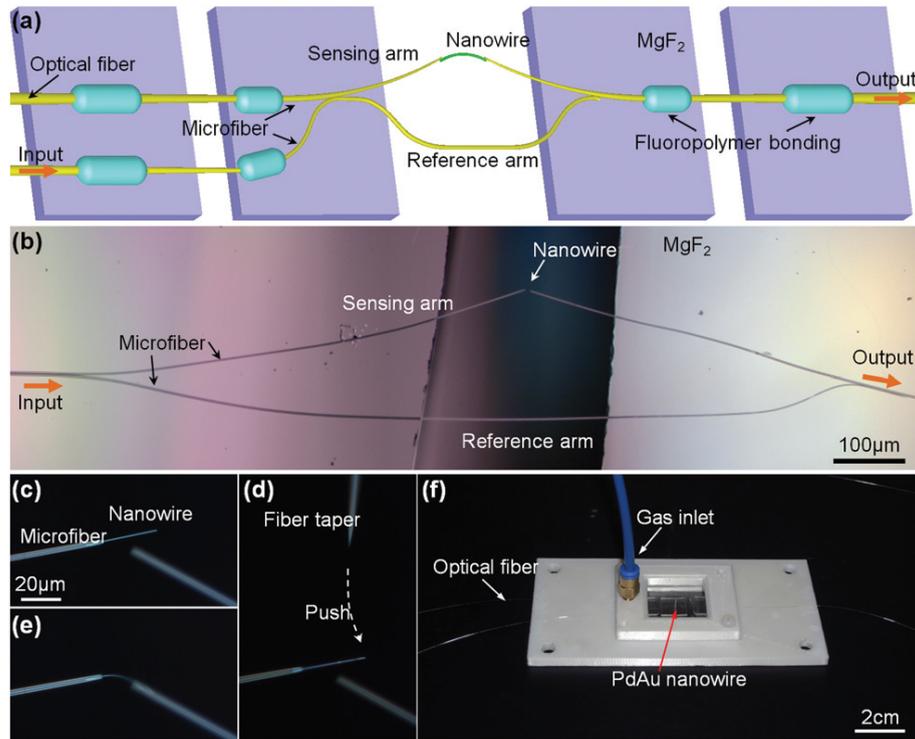


FIGURE 1.28 – (a) Schéma 3D de la structure et (b-f) images au microscope optique du dispositif expérimental réalisé [130].

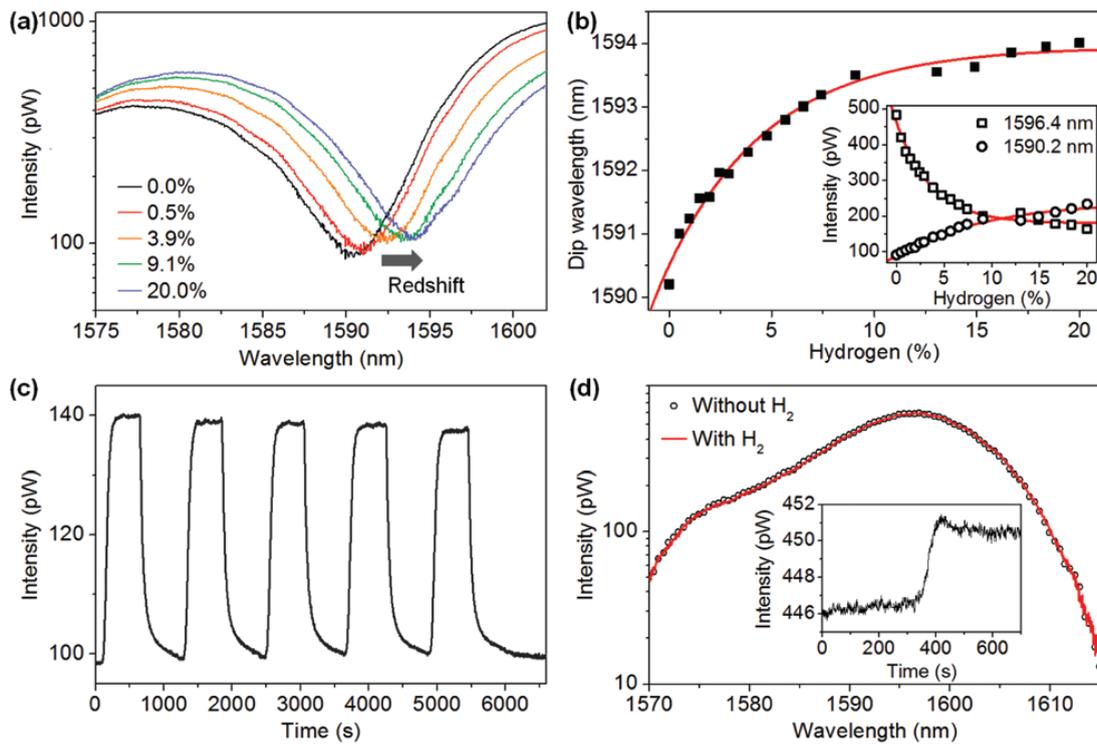


FIGURE 1.29 – (a) Mesure spectrale en transmission en fonction de la concentration d'hydrogène. (b) Variation de la position du minimum de transmission en intensité en fonction de la concentration d'hydrogène. (c) Réponse temporelle du capteur à plusieurs cycles de 3.9% d' H_2 . (d) Spectre de transmission et réponse temporelle du nanofil seul sans l'interférométrie mise en œuvre [130].

Un exemple de développement de capteur plasmonique via un réseau de diffraction est donné dans la référence [131] où un réseau d'or déposé sur un substrat permet de lire la variation d'indice de réfraction. La figure 1.30 montre alors les résultats de simulation de la réponse optique, permettant d'observer une variation linéaire de la position du minimum de résonance en fonction de la variation d'indice. La plupart des capteurs plasmoniques utilisant des réseaux de diffraction ont cet inconvénient de travailler en lumière blanche avec une analyse spectrale et donc demandent l'utilisation d'un spectrophotomètre et le traitement du spectre pour connaître la mesure.

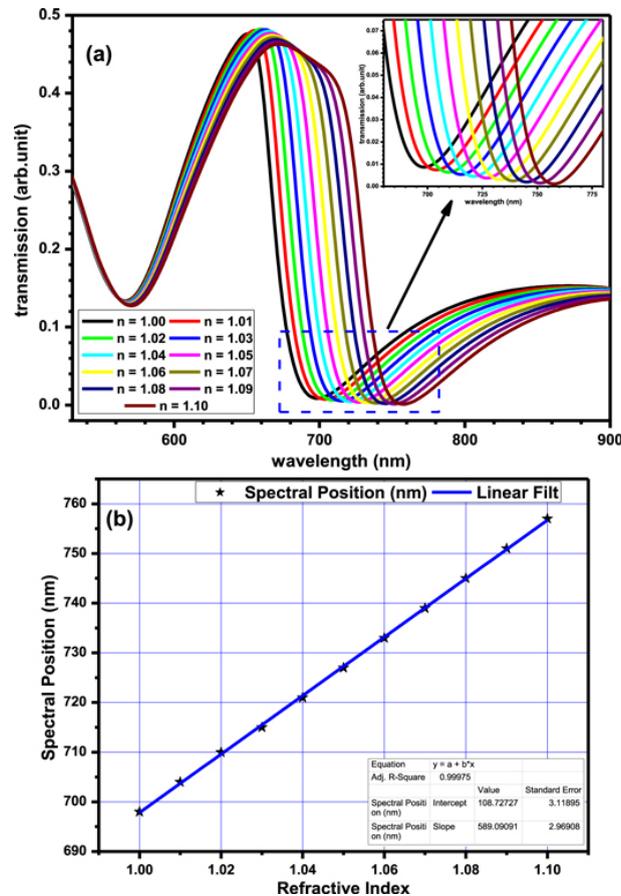


FIGURE 1.30 – (a) Spectres de réflexion du réseau d'or en fonction de la variation d'indice et (b) Fonction de transfert du capteur, montrant une réponse linéaire et une bonne sensibilité [131].

Un dernier exemple d'étude théorique présente une structure plasmonique, un peu hybride, incluant une couche de dioxyde de vanadium (VO_2) [132]. L'idée est d'avoir un réseau de diffraction portant un plasmon de surface, absorbant de l'énergie issue de la source de lumière incidente, avec une couche de VO_2 sous ce réseau. Le dioxyde de vanadium est un matériau passant de diélectrique à métallique avec une transition de phase réversible à environ 68°C [133] visible optiquement à partir d'une longueur d'onde de 1000 nm et au delà. Le principe de la structure est d'avoir des électrodes de part et d'autre, la présence de gaz modifie alors l'absorption du plasmon, et donc l'échauffement de la couche de VO_2 qui va modifier ses propriétés électroniques et va modifier le courant passant entre les électrodes.

1.5 Couches fonctionnelles pour détecter NO₂ et O₃

1.5.1 Mesures de NO₂ : pertinence de la phtalocyanine de cuivre comme élément sensible

Auteur	Année	Type de capteur	Réf.	Sensibilité
Nieuwenhuizen	1988	Piézoélectrique	[134]	69.1 Hz/ppm
Szczurek	1990	Conductimétrique	[135]	$\approx 55 \text{ nA}/(\text{mg}/\text{m}^3)$
Sadaoka	1990	Conductimétrique	[136]	0.6 M Ω /ppm
Zhu	1990	Plasmonique	[137]	$\approx 1.8 \text{ mV}/\text{ppm}$
Dogo	1992	Conductimétrique	[138]	$\approx 16 (\text{k}\Omega.\text{m})^{-1}/\text{ppm}$
Moriya	1993	Conductimétrique	[139]	7.2 k Ω /ppm
Passard	1994	Conductimétrique	[140]	6.6 (k $\Omega.\text{m})^{-1}/\text{ppm}$
von Schickfus	1994	Piézoélectrique	[141]	4 kHz/ppm
Kim	1995	Piézoélectrique	[142]	$\approx 0.18 \text{ Hz}/\text{ppm}$
Park	1996	Conductimétrique	[143]	$\approx 0.11 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Rella	1997	Conductimétrique	[144]	$\approx 0.68 \text{ G}\Omega/\text{ppm}$
Hassan	1998	Optique	[145]	$\approx 0.008 / \text{ppm}$
Zhou	1998	Conductimétrique	[146]	$\approx 1 \mu\text{A}/\text{ppm}$
Kudo	1999	Conductimétrique	[147]	$\approx 80 \text{ pA}/\text{ppm}$
John	1999	Optique	[148]	N.A.
Newton	2000	Conductimétrique	[149]	$\approx 0.76 \mu\text{A}/\text{ppm}$
Newton	2000	Conductimétrique	[150]	$\approx 1.9 \mu\text{A}/\text{ppm}$
Müller	2000	Piézoélectrique	[151]	$\approx 0.0025 (\text{dB}/\text{min})/\text{ppb}$
Lee	2001	Conductimétrique	[152]	$\approx 0.42 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Lee	2001	Conductimétrique	[153]	1.106 (Ω/Ω)/ppm
Hechner	2002	Piézoélectrique	[154]	$\approx 0.025 \text{ dB}/\text{ppm}$
Lee	2003	Conductimétrique	[155]	$\approx 5 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Lee	2004	Conductimétrique	[156]	$\approx 4.3 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Pustelny	2004	Plasmonique	[157]	0.47 %/ppm
Pustelny	2004	Plasmonique	[158]	0.47 %/ppm
Pustelny	2004	Plasmonique	[159]	N.A.
Brunet	2005	Conductimétrique	[160]	$\approx 10 (\text{G}\Omega.\text{m})^{-1}/\text{ppb}$
Basova	2005	Piézo./Optique	[161]	N.A.
Pustelny	2005	Plasmonique	[162]	N.A.
Oprea	2006	Conductimétrique	[163]	$\approx 50 \text{ mV}/\text{decade}$
Lee	2006	Conductimétrique	[164]	$\approx 3.2 \text{ G}\Omega/\text{ppm}$
Chang-Jun	2008	Conductimétrique	[165]	$\approx 0.002 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Padma	2009	Conductimétrique	[166]	$\approx 2 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Tomecek	2018	Conduct./Optique	[167]	$\approx 0.2 (\Omega/\Omega)/\text{ppm}$
Chia	2019	Conductimétrique	[168]	$3.41 \cdot 10^{-4} / \text{ppm}$
Kumar	2020	Conductimétrique	[169]	$\approx 0.16 (\text{A}/\text{A})/\text{ppm}$
Wang	2020	Conductimétrique	[170]	829 %/ppm
Zhu	2021	Conductimétrique	[171]	265 %/ppm
Shaty	2022	Optique	[172]	0.2 /ppm

TABLE 1.2 – Références de divers travaux de capteurs de dioxyde d'azote par de la phtalocyanine de cuivre (CuPc).

Différentes méthodes de transduction ont été présentées. Nous allons à présent lister les études effectuées sur la détection spécifique de dioxyde d'azote via la phtalocyanine de cuivre. Le tableau 1.2 présente plusieurs publications sur la détection de NO_2 avec une couche de CuPc précisant à chaque fois la méthode de transduction utilisée et la sensibilité obtenue. Il est aisé de voir la prédominance dans la littérature des capteurs conductimétriques et une absence quasi totale des capteurs plasmoniques ainsi qu'une grande diversité des unités utilisées, rendant complexe leur comparaison. Nous synthétisons ici pour chaque méthode la meilleure sensibilité obtenue :

- méthode piézoélectrique : $\approx 4 \text{ kHz/ppm}$ [141],
- méthode conductimétrique : $\approx 10 (\text{G}\Omega.\text{m})^{-1}/\text{ppb}$ [160],
- méthode optique : $0.2 /\text{ppm}$ [172].

1.5.2 Mesures d' O_3 : pertinence de l'indigo comme couche sensible

La mesure d'ozone via une couche d'indigo est peu connue dans la littérature. En effet, peu nombreuses sont les publications qui présentent des dispositifs de mesure d'ozone avec comme couche sensible une couche d'indigo. L'indigo, connu pour son interaction avec l'ozone, est plutôt utilisé comme filtre que comme capteur. Le tableau 1.3 référence quelques travaux publiés de capteurs d'ozone avec de l'indigo. Au delà du nombre restreint de références trouvées, le fait que les méthodes optiques spectroscopiques prédominent vient du changement de coloration de l'indigo suite à son interaction avec l'ozone.

Auteur	Année	Type de capteur	Ref.	Sensibilité
Chiou	1995	Optique	[173]	$0.0722 \text{ cm}^{-1}/(\text{mg}/\text{L})$
Alexy	2005	Optique	[174]	$\approx 0.11 \text{ s}^{-1}/\text{ppm}$
Brunet	2005	Conductimétrique	[160]	$\approx 100 (\text{G}\Omega.\text{m})^{-1}/\text{ppb}$
Maruo	2007	Optique	[175]	$\approx 0.75 \cdot 10^8 /\text{ppb}$
Felix	2006	Optique	[176]	$\approx 0.0002 /\text{ppb}$

TABLE 1.3 – Références de divers travaux de capteurs d'ozone par de l'indigo.

1.6 Choix de la méthode de mesure

1.6.1 Principe général de la méthode

Le sujet de thèse vise donc à développer un capteur optique des gaz NO_2 et O_3 . La bibliographie a montré que parmi les matériaux sensibles à ces deux gaz, on retrouve la phtalocyanine de cuivre pour le NO_2 et l'indigo pour le O_3 et que l'excitation par une onde de plasmon est un mode de transduction efficace. Il s'avère donc qu'associer une couche fonctionnelle de phtalocyanine (ou indigo) à un dispositif plasmonique est judicieux. C'est à partir de cette analyse que nous avons fait le choix d'appliquer ces couches fonctionnelles à une structure plasmonique. Pour cela, la couche fonctionnelle sera placée au dessus d'un réseau de diffraction métallique qui permettra d'exciter directement le plasmon avec une détection optique basée sur un « switch plasmonique » (figure 1.31 (a)). Ce switch est un phénomène de transfert d'énergie entre les ordres diffractés par un réseau métallique pour détecter des changements d'indice de réfraction du milieu environnant la surface du capteur. Le changement d'indice de la couche fonctionnelle, dû à l'absorption du gaz correspondant, vient déséquilibrer le switch d'autant plus rapidement que la concentration

de gaz augmente, induisant ainsi une augmentation de la différence d'intensité entre l'ordre 0 réfléchi et l'ordre -1 diffracté à une longueur d'onde donnée (figure 1.31 (b)).

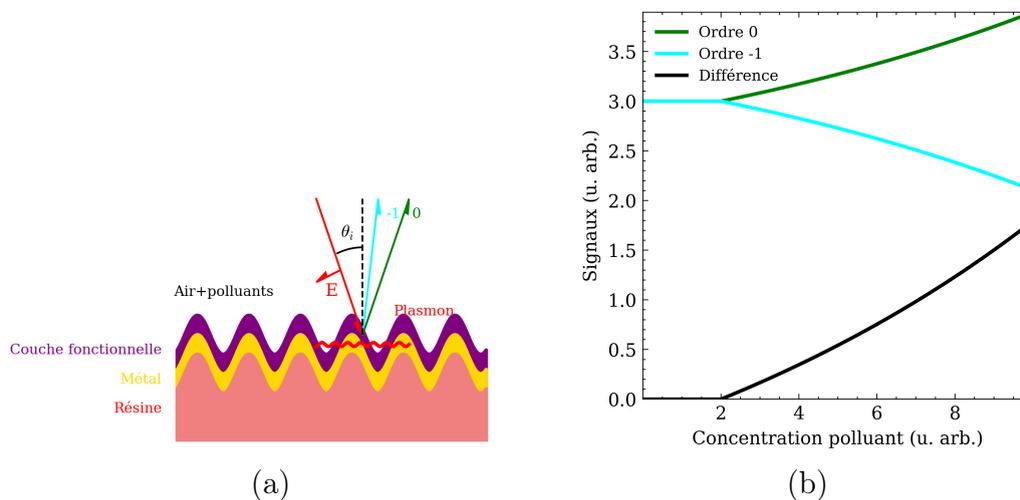


FIGURE 1.31 – Switch optique : (a) Description de la structure avec la couche fonctionnelle sur un réseau de diffraction, (b) Mesure différentielle de l'intensité des ordres diffractés (ordres 0 et -1).

L'effet de switch [2] sera présenté plus spécifiquement au chapitre suivant de ce manuscrit. La mesure plasmonique différentielle utilise un faisceau incident monochromatique polarisé en TM sur le réseau métallique (la couche fonctionnelle assurant la sélectivité et la sensibilité du capteur). La période du réseau est choisie pour avoir toujours, quel que soit l'angle d'incidence et la longueur d'onde choisie, au plus et au moins les deux ordres propagatifs : l'ordre 0 et l'ordre -1. Les intensités de ces deux faisceaux réfléchis sont mesurées par deux photodiodes simultanément en fonction du temps. La réponse angulaire de la structure pour chacun des ordres présente une succession de maxima et minima, en augmentant l'angle d'incidence (représentés par les lettres A, B et C dans la figure 1.32 (a)) :

- Une position avec l'ordre 0 maximal et l'ordre -1 minimal (position A),
- Une position centrale avec l'ordre -1 maximal et l'ordre 0 minimal (position B) qui correspond à l'angle de Littrow,
- Une nouvelle position avec l'ordre 0 minimal et l'ordre -1 maximal (position C).

Les deux positions avec un minimum dans l'ordre 0 correspondent à une excitation plasmonique (via l'ordre +1 diffracté évanescent pour la première excitation (position A) et via l'ordre -2 diffracté évanescent pour la seconde (position C)). De chaque côté de la position centrale il y a donc un croisement dans les courbes d'efficacité (entre les points A et B et entre les points B et C de la figure 1.32 (a)), où l'intensité lumineuse est égale dans les deux ordres diffractés. Ces points de croisement sont définis par les points C_1 et C_2 sur la figure 1.32 (a)) Cette mesure permet de s'affranchir des variations d'intensité de la source laser. Le signal du capteur est alors la différence relative des deux signaux issus des photodiodes pour une de ces positions de croisement.

Ainsi, la mesure différentielle ΔR entre les intensités des ordres 0 et -1 est effectuée pour un angle d'incidence fixe (point de fonctionnement entre les points B et C) et les valeurs de cette différence seront enregistrées en fonction des variations de concentration de gaz (donc en fonction de l'indice de réfraction du milieu environnant le réseau métallique) au cours du temps. Déposée sur ce réseau de diffraction, la présence d'une couche fonctionnelle (phtalocyanine de cuivre (CuPc) pour la détection de dioxyde d'azote et indigo pour

la détection de l'ozone) devrait permettre une détection sélective des gaz cibles avec une sensibilité élevée.

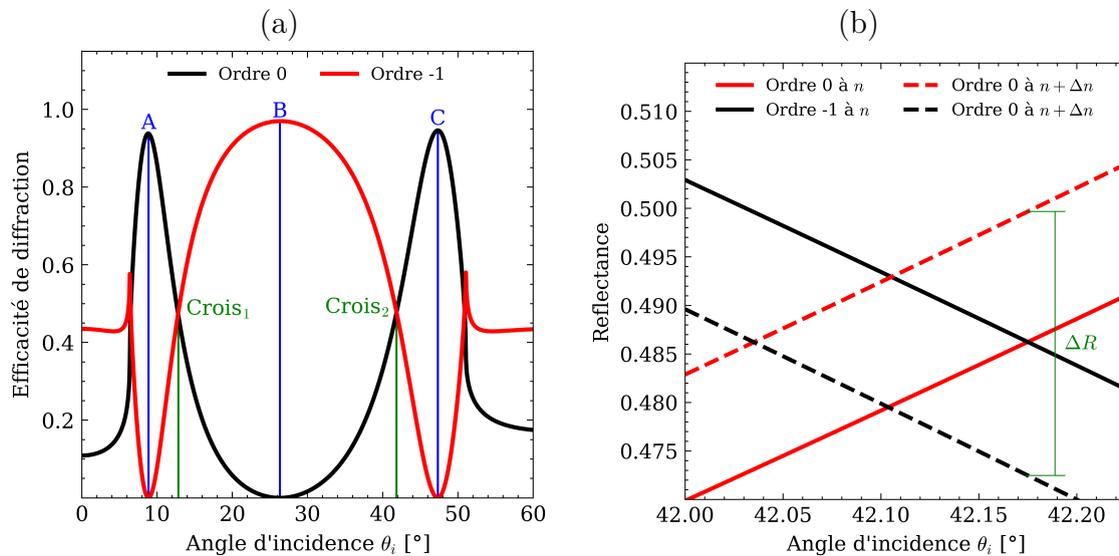


FIGURE 1.32 – (a) Représentation des courbes d'efficacité de diffraction des ordres 0 et -1 en réflexion pour un réseau d'or avec trois positions angulaires correspondant à un maximum (ou minimum). (b) Différence de réflectivité ΔR pour un changement d'indice Δn au point de croisement Crois₋₂.

1.6.2 Intérêt du dispositif

Ce dispositif a comme grand intérêt d'être basé sur une méthode plasmonique, présentant donc une grande sensibilité (comme présenté en section 1.4.5) et un sondage sur un volume très localisé à la surface du capteur, rendant d'autant plus légitime l'utilisation de couches fonctionnelles déposées en surface du réseau métallique. Les capteurs plasmoniques ont donc un réel avantage face à d'autres dispositifs avec de plus une utilisation simple pour une sensibilité au moins équivalente. Cependant, les capteurs plasmoniques qui présentent les meilleures caractéristiques métrologiques sont souvent complexes à mettre en œuvre rendant leur coût prohibitif pour de nombreuses applications. En effet, les méthodes spectrales demandent du matériel coûteux et les méthodes mono-longueur d'onde demandent des pièces mobiles ou sont très sensibles à la variation d'intensité de la source lumineuse. Notre méthode, utilisant une mesure différentielle, annule automatiquement les variations d'intensité de la source si bien qu'une variation sur le signal de sortie ne peut être due qu'à une variation du mesurande. Le dispositif ici présenté rassemble les différents avantages : il est sensible, simple à mettre en œuvre (pas de pièces mobiles et de la tolérance sur l'inclinaison du dispositif) et peu onéreux à fabriquer : production par réplique industrielle des structures, des détecteurs et sources de lumière peu coûteux.

1.7 Conclusion

Ce chapitre a donc été l'occasion de présenter dans un premier temps le contexte scientifique du projet ANR CAPTAIN, en partant du besoin de contrôle de la qualité de l'air jusqu'à la présentation brève des partenaires et des objectifs de détection. L'introduction des matériaux utiles pour la mesure des gaz permet d'enchaîner sur une description des nombreuses méthodes de mesures (mécaniques, électroniques ou optiques) pour terminer

1.7. CONCLUSION

sur les méthodes plasmoniques. Le détail de la littérature sur la détection des espèces chimiques nous intéressant avec nos couches fonctionnelles a alors montré que :

- Peu de littérature existante était présenté sur la mesure d'ozone avec de l'indigo comme couche sensible,
- Le grand nombre de méthodes de mesure rend complexe la comparaison des sensibilités des capteurs.

Enfin, le dispositif envisagé au cours de cette thèse a été très rapidement présenté et a mis en évidence tous les avantages possibles de cette transduction pour devenir une nouvelle technique de détection au sein de la grande famille des capteurs à gaz.

L'objet du prochain chapitre est la présentation de la théorie plus approfondie des plasmons de surface ainsi qu'une introduction aux réseaux de diffraction et enfin de la méthode utilisée lors des étapes de modélisation et d'optimisation du transducteur plasmonique basé sur le "switch optique". Enfin il fera l'objet d'une étude de tolérancement théorique vis à vis des différents paramètres ainsi que de la méthode permettant la définition de notre design opto-géométrique de la structure qui sera par la suite fabriquée et testée expérimentalement.

Chapitre 2

Réseaux de diffraction et effet "switch"

Sommaire

2.1 Introduction	66
2.2 Fondamentaux : réseaux de diffraction et plasmonique	66
2.2.1 Réseaux de diffraction	66
2.2.2 Simulation des structures diffractives : la méthode Chandezon .	68
2.2.3 Plasmons de surface	69
2.3 Effet switch ou bascule énergétique	76
2.3.1 Description de la bascule énergétique (effet switch)	76
2.3.2 Explication du couplage dans l'espace réciproque	78
2.3.3 Influence des paramètres du réseau sur la réponse angulaire du switch	79
2.3.4 Conclusion sur le switch optique	98
2.3.5 Effet des différentes couches constituant la structure diffractive	98
2.3.6 Structure optimisée	100
2.4 Traitement du signal	103
2.4.1 Filtrage passe-bas et écart-type	103
2.4.2 Calcul de la sensibilité par régression	106
2.4.3 Calcul de la limite de détection	108
2.4.4 Différence et différence normalisée	108
2.4.5 Limite de détection théorique	109
2.5 Synthèse des performances attendues de la structure optimisée	111
2.6 Conclusion	112

2.1 Introduction

Le chapitre 1, dédié à la présentation des différentes méthodes de transduction du capteur, a permis de choisir la structure globale qui sera utilisée par la suite en s'appuyant sur le cahier des charges du projet CAPTAIN. Ainsi, le principe de fonctionnement du capteur plasmonique est basé sur un phénomène de bascule optique utilisant un réseau de diffraction métallique profond sur lequel est déposée une couche fonctionnelle.

Ce chapitre 2 présente de manière plus détaillée le principe de bascule énergétique entre les ordres 0 et -1 diffractés par le réseau. La méthode de simulation Chandezon permet d'optimiser la structure grâce à un calcul de propagation des champs électromagnétiques et de définir les paramètres du réseau et de la structure avec les couches fonctionnelles. Une étude de tolérancement sera aussi présentée.

Enfin, le traitement du signal appliqué aux signaux issus de la mesure d'intensité des ordres 0 et -1 est étudié, de manière à évaluer la sensibilité et le seuil de détection théorique du capteur.

2.2 Fondamentaux : réseaux de diffraction et plasmonique

2.2.1 Réseaux de diffraction

Les réseaux de diffraction sont utilisés depuis de nombreuses années. Ce sont des dispositifs optiques présentant une modification périodique de leur topographie de surface, ou alors de l'indice de réfraction dans leur volume, typiquement un réseau de Bragg dans une fibre optique. Dans notre cas, il s'agit de la modification topographique de la surface. Rittenhouse fut le premier à fabriquer un réseau de diffraction, pour cela il fit passer des fils fins dans les pas de deux vis parallèles [177]. Mais ce fut Fraunhofer qui en fit la première utilisation scientifique en spectroscopie : la dispersion de la lumière par un réseau lui permit de mesurer des raies d'absorption de l'atmosphère dans le spectre solaire [178]. Un point important, détaillé plus loin, est l'observation en 1902 de variations extrêmement rapides dans la réflexion lumineuse d'un réseau métallique : il observa ici pour la première fois la résonance venant de l'excitation d'un plasmon de surface. Lord Rayleigh étudia ces "anomalies" et en dérivait la formule de dispersion des réseaux, aussi appelée plus succinctement la formule des réseaux [179], qui sera explicitée plus loin.

Tout d'abord, présentons sur la figure 2.1 le schéma simplifié d'un réseau de diffraction pour une incidence colinéaire dans le plan (Oxz) délimitant deux milieux.

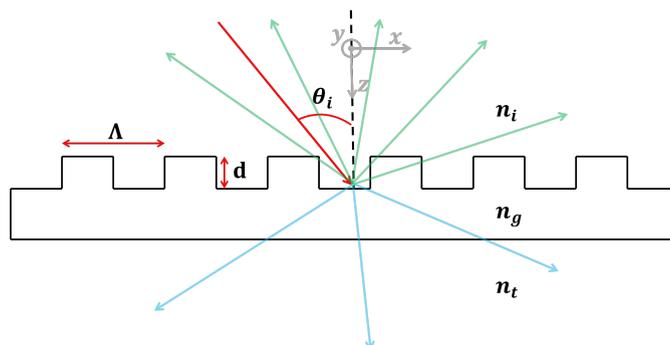


FIGURE 2.1 – Schéma d'un réseau de diffraction rectangulaire, avec ses différents paramètres : période Λ , profondeur d et angle d'incidence θ_i ; n_i , n_g et n_t sont les indices de réfraction de chacun des milieux.

Ce schéma nous permet de définir les grandeurs importantes d'un réseau de diffraction, à savoir sa période Λ , sa profondeur d et comment sont définis les angles d'incidences (θ_i) et de diffraction (θ_m , $m \in \mathbb{Z}$). Les indices de réfraction n_i et n_t des différents milieux peuvent être imaginaires et fixent la vitesse de propagation et l'atténuation de l'onde se propageant suivant la direction du vecteur de propagation \vec{k} ($\|\vec{k}\| = 2\pi n_{\text{diff}}/\lambda$) dans les différents milieux.

En fonction du rapport entre la longueur d'onde λ de la lumière incidente sous l'angle θ_i sur le réseau d'indice de réfraction n_g et de période Λ , il est possible de distinguer plusieurs régimes de diffraction. Dans le cas de l'incidence normale au réseau (à haut contraste), la réflexion de celui-ci (en polarisation TE) met en évidence trois régimes différents présentés sur la figure 2.2 (reproduite à partir de la référence [180]) :

- Régime **A** où $\Lambda > \lambda$ désigné comme le régime diffractif ($\lambda/\Lambda < 1$),
- Régime **B** où $\Lambda \approx \lambda$ est un régime intermédiaire,
- Régime **C** avec $\Lambda < \lambda$ est le régime sub-longueur d'onde ($\lambda/\Lambda < 1$).

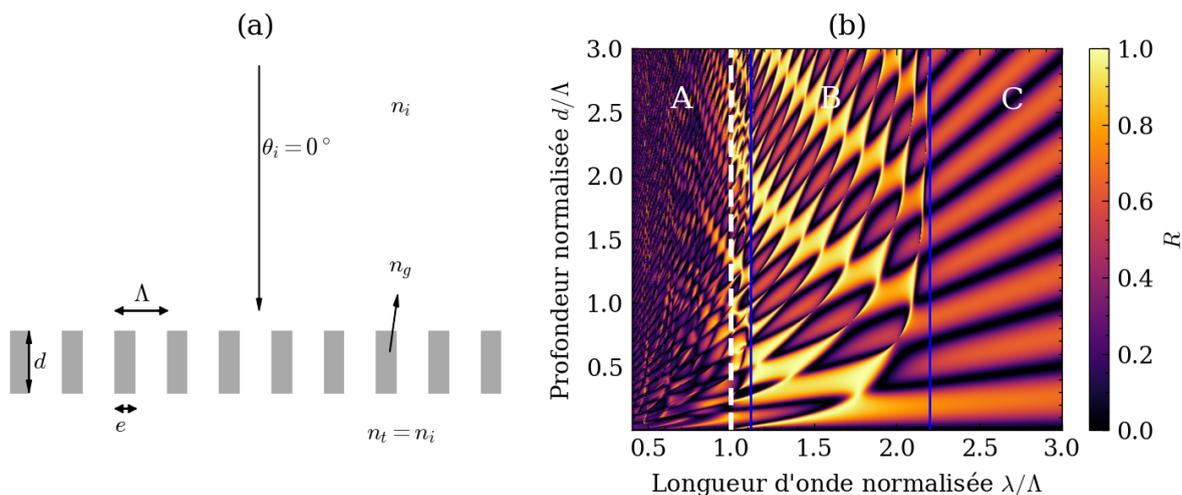


FIGURE 2.2 – Présentation des différents régimes de diffraction typiques d'un réseau de diffraction. (a) Structure d'un HCG (High Contrast Grating) simulée et ses paramètres. (b) Simulation de la réflexion en polarisation TE de la structure présentée pour une période $\Lambda = 500$ nm en faisant varier la longueur d'onde et la profondeur du réseau, le milieu incident est l'air ($n_i = 1$), le rapport cyclique e/Λ est de 0.6 et l'indice du réseau est $n_g = 3.48$. On distingue bien les trois différents régimes de diffraction (**A**, **B** et **C**) en fonction du rapport entre la longueur d'onde et la période. Figure extraite de [180].

Un point essentiel concernant les réseaux de diffraction est la détermination du nombre d'ordres diffractés existants ainsi que leur direction de propagation à travers l'angle de diffraction. Pour ce faire, la formule des réseaux est utilisée ; elle donne accès à la relation liant les paramètres du réseau et l'angle d'incidence θ_i aux directions de propagation des ordres diffractés avec l'angle θ_m . Elle est établie à partir des différences de marche (ou de phase) des faisceaux réfléchis et transmis par chaque motif qui doivent donner lieu à des interférences constructives pour l'existence d'un ordre m . Cette formule des réseaux s'écrit en considérant la valeur algébrique des angles :

$$n_i \sin(\theta_i) + m \frac{\Lambda}{\lambda} = n_{\text{diff}} \sin(\theta_m) \quad (2.1)$$

Cette formule est vraie à la fois pour le cas de la transmission et de la réflexion à la seule condition de bien définir la correspondance des indices de réfraction dans chaque cas et de définir clairement le sens des angles des ordres diffractés. L'indice de réfraction n_{diff} du second terme de l'équation précédente correspond au milieu dans lequel se propagent les ordres diffractés : dans le cas réfléchif, il s'agit de l'indice du milieu incident n_i et dans le cas de la transmission, ce sera l'indice du milieu transmis n_t . Les grandeurs réciproques de la longueur d'onde λ et de la période Λ du réseau, qui sont respectivement le module du vecteur d'onde $k_0 = 2\pi/\lambda$ et le module du vecteur réseau $K_G = 2\pi/\Lambda$ sont utilisées pour représenter géométriquement les ordres diffractés propagatifs à l'aide de la sphère d'Ewald [181] (qui est un cercle dans l'approche colinéaire). Cette construction dans cet espace réciproque est présentée sur la figure 2.3. Une étude géométrique en termes de conservation des vecteurs d'ondes k_x dans l'axe réciproque permet d'écrire la formule des réseaux :

$$k_0 n_i \sin(\theta_i) + m K_G = k_0 n_d \sin(\theta_m) \quad (2.2)$$

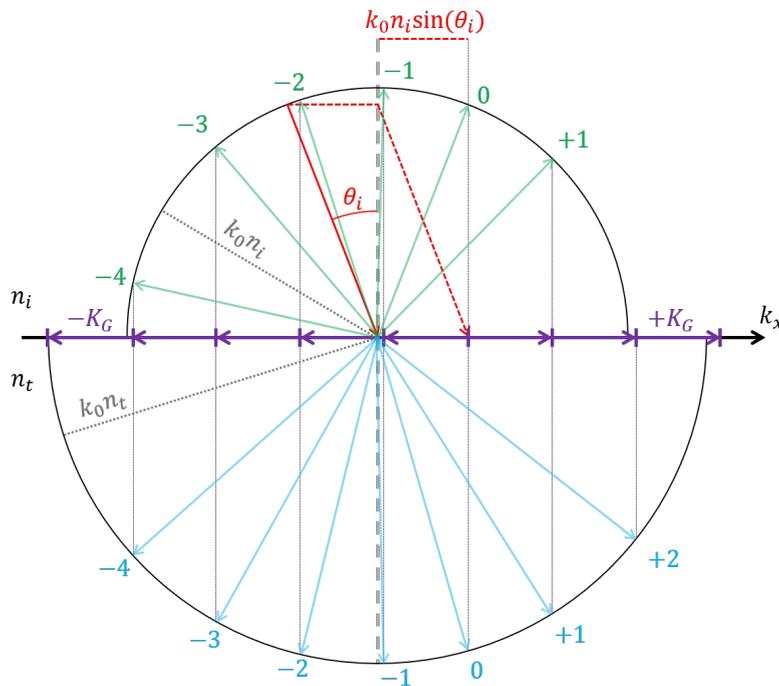


FIGURE 2.3 – Représentation de le cercle d'Ewald dans l'espace réciproque permettant, par construction géométrique, de trouver l'équation des réseaux.

C'est la formule des réseaux dans l'espace réciproque (équation (2.2)), qui est généralement utilisée dans les méthodes de simulation, comme celle principalement utilisée dans ce travail de thèse : la méthode Chandezon.

2.2.2 Simulation des structures diffractives : la méthode Chandezon

Pour simuler les réponses des réseaux de diffraction et définir leur design, nous utilisons le logiciel MC Grating [182], développé à l'origine par N. Lydin. Ce logiciel possède une implémentation de la méthode Chandezon (abrégée par la suite par "méthode C"), une méthode semi-analytique, développée dans les années 80 à Clermont-Ferrand par Jean Chandezon [183]. L'idée principale de cette méthode est de simplifier les conditions de

continuité à la surface du réseau. Le référentiel des coordonnées d'espace est modifié pour rendre la surface du réseau plane et donc rendre les équations de continuité aux bords des domaines plus simples à résoudre. Cette méthode de simulation fut initialement présentée dans un formalisme tensoriel mais un modèle mathématiquement plus simple a aussi été proposé plus récemment [184]. Tout d'abord développée pour une interface unique dans le cas d'une incidence colinéaire, la méthode a été élargie aux structures multicouches [185], à l'incidence conique et aux matériaux anisotropes [186].

L'idée principale est d'effectuer une décomposition en série de Rayleigh des champs électromagnétiques sous l'hypothèse de champs pseudo-périodiques. Le point fondamental est alors d'utiliser les équations de Maxwell et ensuite, pour simplifier l'expression des conditions aux limites, le système de coordonnées va être modifié, de telle manière à ce que l'interface (le réseau) corresponde à un des axes de ce nouveau référentiel. Enfin une recherche des vecteurs et valeurs propres va permettre de connaître les paramètres de la décomposition de Rayleigh.

Cette méthode est très appropriée pour le cas où les interfaces sont "*lisses*" et où elles peuvent être modélisées exactement par des fonctions continues et différentiables partout. Ceci est le cas des réseaux fabriqués dans ce travail de recherche contrairement aux réseaux dits binaires où d'autres méthodes (comme la méthode RCWA [187]) seront préférées. De plus, ce type de modélisation est bien adapté à la polarisation TM, utilisée pour les effets plasmoniques [184], contrairement à la méthode RCWA [188] où la polarisation TM pose des difficultés de convergence. La polarisation TM correspond au cas où la direction du champ électrique de l'onde électromagnétique comprise dans le plan d'incidence et perpendiculaire aux traits du réseau. Ce sont principalement ces deux caractéristiques qui ont amené à l'utilisation de la méthode C plutôt qu'une autre. Une importante particularité de cette méthode est qu'elle est exacte sans approximations des équations de Maxwell et donc la limite de convergence (si elle existe) est la solution physique unique.

2.2.3 Plasmons de surface

Dans ce travail, les plasmons de surface couplés par un réseau de diffraction sont utilisés pour la détection de gaz. Les éléments utiles à la compréhension du phénomène de plasmon sont décrits dans cette partie.

2.2.3.1 Définition et caractéristiques des plasmons

Les plasmons de surface furent découverts au début de l'optique diffractive par les travaux de lord Rayleigh sur des réseaux de diffraction métalliques. En effet, lors de l'étude de la réflexion de réseaux métalliques, il note une variation extrêmement rapide et très importante dans la réflexion, donnant lieu à une bande noire dans la réflexion d'ordre 0 du réseau. Il a interprété cette bande noire comme la disparition d'un ordre diffractif, appelée par la suite une anomalie de Wood [189]. Il constate aussi que cet effet disparaît en polarisation TE et n'est présent que pour une polarisation TM de la lumière. En 1936, Strong montre alors que modifier la nature du métal revient à modifier la position de cette bande noire [190], ce qui invalide de facto l'hypothèse initiale de Rayleigh stipulant que cette bande noire n'était liée uniquement qu'à la disparition d'un ordre diffractif. Par ailleurs, Fano [191, 192] d'une part et Hessel et Oliner [189, 193] d'autre part permettent de distinguer angulairement les anomalies de Wood (la disparition d'un ordre) à la chute de l'intensité réfléchie. L'hypothèse de Fano est que ce minimum de réflexion vient de l'excitation d'une onde de surface à l'interface entre le milieu incident (qui est diélectrique) et le réseau (qui est métallique).

2.2. FONDAMENTAUX : RÉSEAUX DE DIFFRACTION ET PLASMONIQUE

Cette onde est le plasmon de surface, qui peut exister à l'interface entre un milieu diélectrique et un métal pour une polarisation TM de l'onde lumineuse. L'amplitude du champ électrique d'un plasmon à une telle interface est illustrée sur la figure 2.4 avec une propagation suivant l'axe (Ox). Nous constatons alors la décroissance exponentielle de cette amplitude dans les deux milieux, qui correspond à un *mode évanescent*. Cette propriété implique des pertes d'énergie lors de la propagation de l'onde plasmon et donc une distance de propagation finie. Cette dernière dépend des propriétés optiques des deux milieux à l'interface de laquelle se propage le plasmon. Les permittivités des milieux métal et diélectrique ($\varepsilon_m = \varepsilon'_m + j.\varepsilon''_m$ et ε_d) sont reliées aux indices de réfraction de chacun des matériaux ($n_m + j.k_m$ pour le métal et n_d pour le diélectrique) suivant l'équation (2.3).

$$\begin{cases} \varepsilon'_m = n_m^2 - k_m^2 \\ \varepsilon''_m = 2n_m^2 k_m^2 \\ \varepsilon_d = n_d^2 \end{cases} \quad (2.3)$$

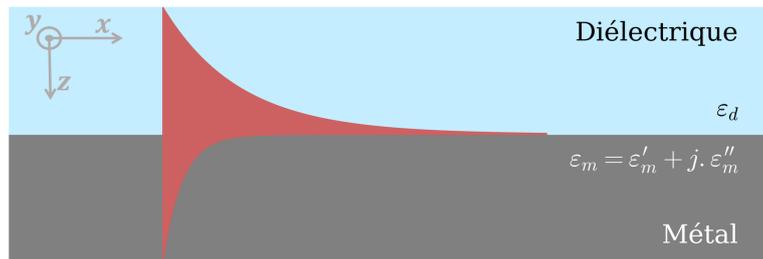


FIGURE 2.4 – Schéma illustratif du plasmon à l'interface entre un milieu diélectrique de permittivité réelle ε_d et un métal de permittivité complexe $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + j.\varepsilon''_m$.

Les permittivités réelles ε'_m (et ε_d) du métal (et du diélectrique) étant reliées aux parties réelles des indices, permettent de déterminer la vitesse de propagation d'une onde dans chaque matériau et la partie imaginaire de la permittivité du métal est liée à l'absorption de l'onde. Le plasmon quant à lui se propage à une certaine vitesse et possède sa propre constante de propagation (ou vitesse de propagation), dépendante des permittivités (et donc des indices) du diélectrique et du métal. La présence de métal implique donc des pertes et une composante imaginaire dans cette constante de propagation. La constante de propagation complexe du plasmon β_P s'écrit alors [194] :

$$\beta_P = \beta'_P + j\beta''_P = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}} + j k_0 \left(\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d} \right)^{3/2} \frac{\varepsilon''_m}{2\varepsilon_m^2} \quad (2.4)$$

Pour que cette expression soit mathématiquement correcte (avec la présence de la racine carrée), il faut respecter comme condition que la partie réelle de la permittivité du substrat (négative ici puisque c'est un métal) soit plus grande en valeur absolue que celle du diélectrique. C'est cette condition qui amène l'existence d'un plasmon.

Souvent, il est plus aisé de travailler avec l'indice effectif d'un plasmon plutôt qu'avec la constante de propagation. L'indice effectif est défini comme la partie réelle de la constante de propagation divisée par le module du vecteur d'onde :

$$n_P = \frac{\text{Re}(\beta_P)}{k_0} = \sqrt{\frac{\varepsilon'_m \varepsilon_d}{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}} \quad (2.5)$$

Un exemple de cette équation pour une interface Or-Air est tracé sur la figure 2.5 en utilisant pour l'or les permittivités de McPeak *et al.* [195] pour chaque longueur d'onde. Nous

remarquons alors que l'indice effectif du plasmon est faiblement supérieur de quelques pourcents à l'indice du milieu diélectrique (air), c'est une des caractéristiques du mode plasmon.

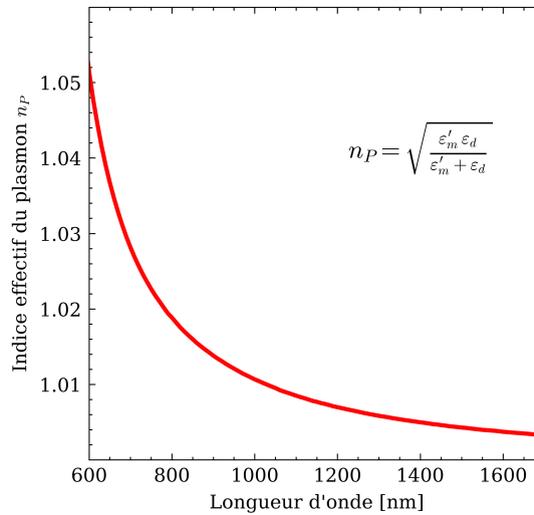


FIGURE 2.5 – Indice effectif du plasmon à une interface Or-Air en fonction de la longueur d'onde.

Même si la pénétration du plasmon dans le métal est faible (comme nous le verrons plus loin), elle n'est pas inexistante et donc le plasmon présente des pertes d'énergie (exprimées par la partie imaginaire de la constante de propagation, équation (2.4)) qui limitent sa distance de propagation. Cette distance de propagation L_P du plasmon peut être mise en équation de la manière suivante [194] :

$$L_P = \frac{1}{2\beta''_P} \quad (2.6)$$

La distance de propagation du plasmon dans le cas d'une interface strictement plane Or-Air est tracée en fonction de la longueur d'onde sur la figure 2.6. Celle-ci est relativement limitée : pour une longueur d'onde de $1 \mu\text{m}$, la longueur de propagation est d'environ $200 \mu\text{m}$. Cette distance de propagation est fondamentale pour des mesures utilisant des guides d'ondes plasmoniques et l'utilisation de modes hybrides à plus faibles pertes est alors nécessaire. Les modes hybrides sont ceux obtenus en même temps sur les deux interfaces d'une fine couche de métal avec le milieu environnant [196].

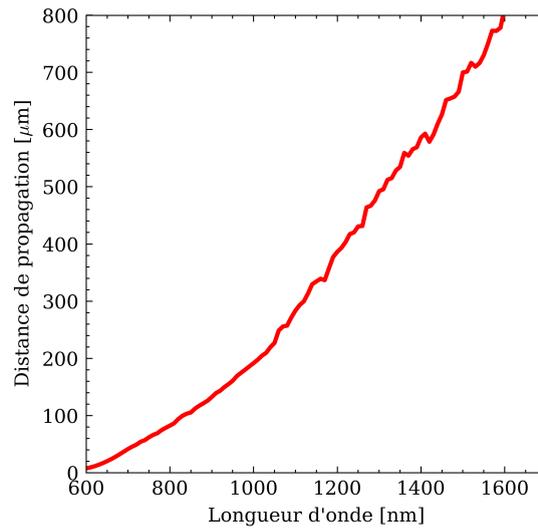


FIGURE 2.6 – Longueur de propagation du plasmon de surface à une interface Or-Air en fonction de la longueur d’onde.

La figure 2.4 illustre aussi un autre effet : la décroissance exponentielle du champ électrique dans le métal est beaucoup plus rapide que dans le diélectrique. Le plasmon se propage avec deux parties évanescentes dans les deux milieux (le diélectrique et le métal). Il est possible de calculer la profondeur de pénétration du champ dans le diélectrique δ_d et dans le métal δ_m [194] :

$$\delta_d = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon_d^2}} \quad (2.7)$$

$$\delta_m = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon'_m + \varepsilon_d}{\varepsilon_m'^2}} \quad (2.8)$$

Pour une interface Or-Air ces profondeurs sont tracées sur la figure 2.7 en fonction de la longueur d’onde. Nous constatons alors que le champ pénètre beaucoup plus profondément dans le diélectrique que dans le métal (un ordre de grandeur de différence). Pour autant, la pénétration du champ dans le diélectrique reste relativement faible, de l’ordre du micron dans notre application numérique, et c’est cette interaction très localisée qui permet l’utilisation de plasmons de surface pour la détection d’évènements surfaciques.

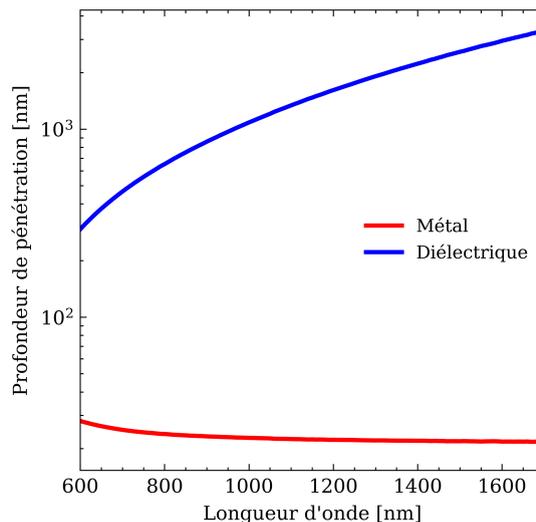


FIGURE 2.7 – Profondeur de pénétration du champ électromagnétique dans le diélectrique (courbe bleue) et dans le métal (courbe rouge) en fonction de la longueur d'onde pour une interface Or-Air.

2.2.3.2 Excitation d'un plasmon de surface

Une onde plasmon ne peut pas être excitée directement avec une onde incidente d'un milieu diélectrique sur une couche métallique semi-infinie car il s'agit d'une onde lente. Cela vient du fait que la partie réelle de l'indice du plasmon est supérieure à l'indice de réfraction du milieu diélectrique. Illustrons cela dans un premier temps en considérant le modèle de Drude (qui est une assez bonne approximation pour des études qualitatives) qui permet d'écrire la partie réelle de la permittivité du métal ε'_m en fonction de la fréquence optique $\omega = 2\pi/\lambda$ et de la fréquence du plasma d'électrons dans le métal ω_p (définie à partir des concentrations électroniques) [197] :

$$\varepsilon'_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.9)$$

En utilisant cette expression nous pouvons tracer la fréquence optique normalisée ω/ω_p en fonction du module du vecteur d'onde k_x suivant l'axe (Ok_x) dénommée la courbe de dispersion du plasmon (figure 2.8 en rouge) ainsi que celle de l'onde incidente dans le diélectrique (en noir). La courbe de dispersion du plasmon atteint une asymptote rapidement et ne croise jamais celle du diélectrique.

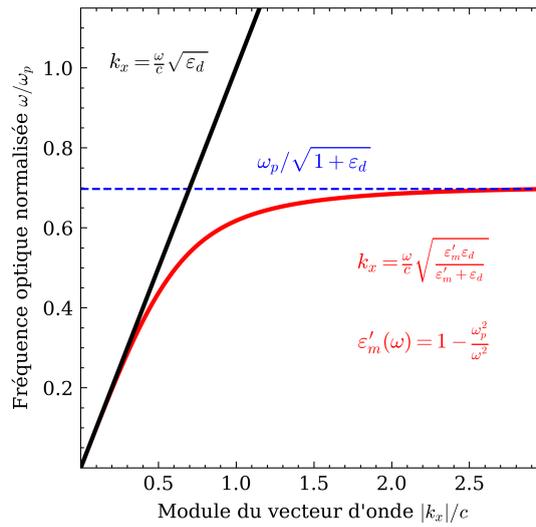


FIGURE 2.8 – Courbe de dispersion du plasmon (en rouge), dans le diélectrique (en noir) et la fréquence de résonance plasmon (en bleu).

La courbe noire délimite une région (par une droite) suivant l'axe (Ok_x) et par symétrie de rotation suivant l'axe (Ok_z), cette région est délimitée par un cône de lumière. Un plasmon ne peut alors pas exister naturellement à l'interface entre un diélectrique et un métal car la surface décrite par l'équation de dispersion du plasmon n'intercepte jamais celle du cône de lumière dans le diélectrique. Pour exciter le plasmon, il va falloir user d'un élément optique supplémentaire.

Une méthode possible est l'utilisation un prisme, configuration nommée "Kretschmann" [120]. La lumière traverse le prisme sur lequel est déposée une fine couche de métal qui va permettre l'excitation du plasmon à l'autre interface de la couche, entre le métal et le milieu diélectrique. Une représentation des courbes de dispersion est donnée sur la figure 2.9 avec un prisme d'indice de réfraction 1.5 et un milieu diélectrique d'indice égal à 1. L'onde lumineuse se propage alors dans le cône de lumière correspondant au prisme (courbe en bleu) et donc la réflexion sur le métal va permettre, via la création d'un champ évanescent, le couplage de l'onde électromagnétique sur l'interface entre le métal et le milieu diélectrique extérieur (caractérisé par la courbe noire).

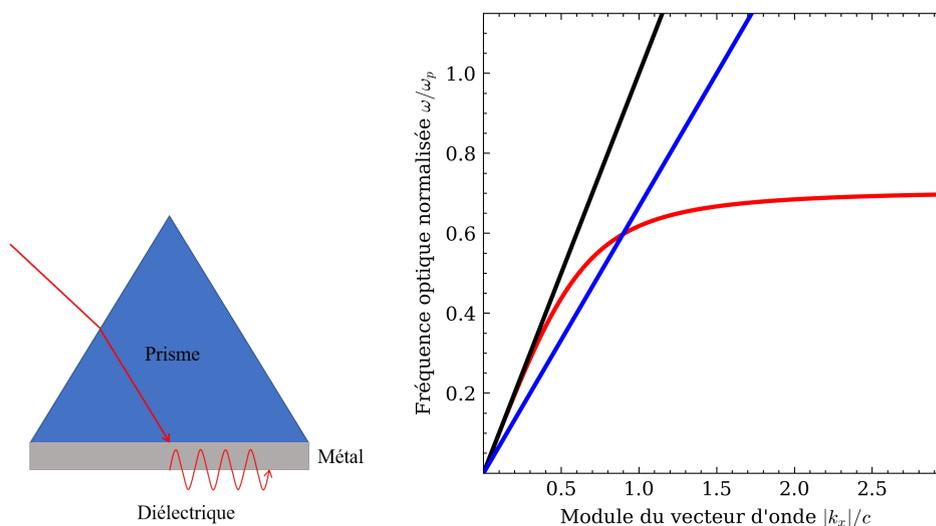


FIGURE 2.9 – Courbe de dispersion du plasmon (en rouge) avec le cône de lumière dans le diélectrique (en noir) et le cône de lumière dans le prisme d'indice 1.5 (en bleu).

Pour le couplage d'un mode de plasmon, une seconde méthode possible est l'utilisation, comme dans ce travail de thèse, d'une modification périodique de l'interface métallique : un réseau de diffraction. En effet, un réseau de diffraction, de par sa structuration périodique, va présenter une infinité d'ordres de diffraction, certains seront propagatifs et d'autres seront évanescents. Ceci peut être visualisé grâce au cercle d'Ewald présenté sur la figure 2.10 : si le vecteur réseau K_G est compris dans le cercle alors l'ordre est propagatif, sinon il est évanescent.

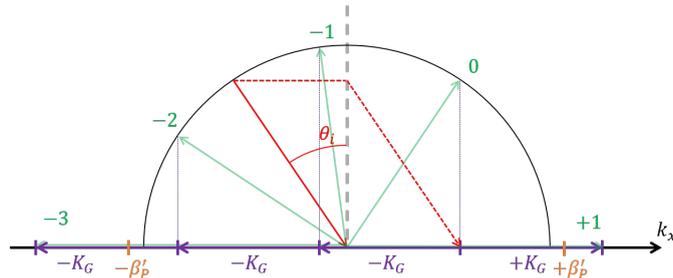


FIGURE 2.10 – Sphère d'Ewald présentant 3 ordres propagatifs (les ordres 0, -1 et -2) et des ordres évanescents (par exemple les ordres -3 et +1).

L'onde incidente va être couplée par un ordre évanescent du réseau de diffraction à un mode plasmon comme cela est couramment utilisé en optique guidée. Nous avons alors juste à réécrire l'équation des réseaux (équation (2.2)) et considérer une égalité entre la projection du vecteur d'onde de l'ordre m sur l'axe (Ok_x) ($k_0 n_i \sin(\theta_m)$) et la constante de propagation du plasmon $\beta'_P = k_0 n_P$; l'équation de couplage d'un plasmon par un réseau de diffraction devient :

$$n_i \sin(\theta_i) + m \frac{\lambda}{\Lambda} = n_P \quad (2.10)$$

Dans ce cas où la surface présente une corrugation périodique, l'équation (2.4) donnant la constante de propagation du plasmon n'est alors qu'une approximation car elle n'est valable que pour une surface plane. En effet, certains auteurs, dont Popov (voir par exemple la référence [198]) ont étudié l'évolution de la constante de propagation d'un plasmon excité par un réseau de diffraction dont la profondeur augmente. Leurs travaux montrent en effet une variation de la constante de propagation du plasmon en fonction de la profondeur du réseau de diffraction de couplage.

2.2.3.3 Résonance plasmonique

Nous présentons ici les courbes caractéristiques d'une résonance de plasmon de surface dans le cadre d'une excitation du plasmon par un prisme et par un réseau peu profond. La figure 2.11 (a) montre la réflexion dans l'air sur une couche d'or de 42 nm déposée sur un prisme en fonction de l'angle d'incidence. L'onde lumineuse à la longueur d'onde de 1064 nm en polarisation TM est incidente sur la couche métallique par le prisme. A environ 42.1° d'angle d'incidence, une baisse en intensité rapide de la réflexion correspond à l'excitation du plasmon de surface. Cette zone correspond aussi à une grande absorption (non montrée ici) car la lumière se retrouve alors propagée par le plasmon et n'est plus ni réfléchi ni transmise. Sur la figure 2.11 (b), la réflexion (ordre 0) d'une onde polarisée TM d'incidence 25° est tracée en fonction de la longueur d'onde pour un réseau de diffraction en or. Le profil du réseau est sinusoidal avec une période de 500 nm et une profondeur de 21 nm. A la longueur d'onde d'environ 724 nm, le minimum de la courbe de réflexion correspond à une augmentation de l'absorption avec la lumière incidente qui est couplée au plasmon de surface et qui n'est alors plus réfléchi.

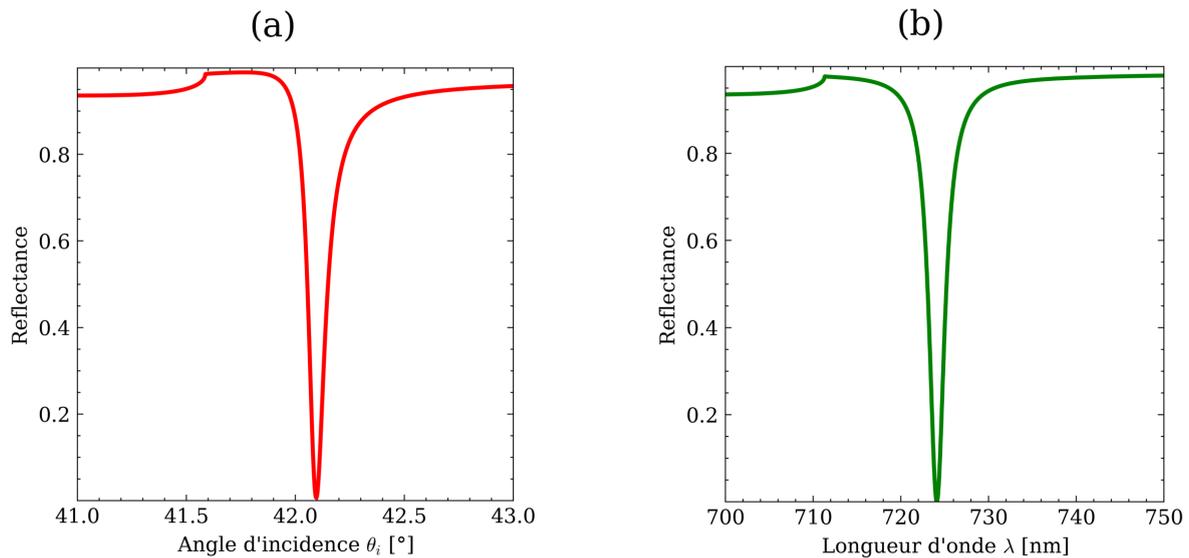


FIGURE 2.11 – a) Réflexion angulaire d’une onde lumineuse polarisée TM à une longueur d’onde de 1064 nm sur un prisme en BK7 placé dans l’air recouvert d’une couche d’or de 42 nm. b) Réflexion d’une onde polychromatique polarisée TM dans l’air (ordre 0) à 25° d’incidence sur un réseau sinusoïdal d’or (période de 500 nm et profondeur de 21 nm) en fonction de la longueur d’onde.

2.3 Effet switch ou bascule énergétique

La méthode de mesure choisie dans ce travail est basée à la fois sur le phénomène du plasmon de surface et sur le couplage par un réseau de diffraction. Les propriétés de ce réseau vont permettre d’utiliser l’effet dénommé "switch optique" mettant en jeu les ordres diffractés 0 et -1 et qui est décrit ici. Cet effet a été mis en évidence en 2014 par J. Sauvage-Vincent au laboratoire Hubert Curien lors de l’étude de réseaux métalliques profonds. Auparavant, les précédents travaux [199-201] de M.C. Hutley, Phredan et D. Maystre ont montré l’existence de la forme caractéristique de l’intensité de la réflexion de l’ordre -1 en interrogation angulaire pour des réseaux profonds. Ces travaux n’ont, par contre, jamais étudié l’ordre 0 pour ces structures, ils s’intéressaient alors à la simulation de réseaux parfaitement conducteurs et aux positions des anomalies de Wood et à leur réponse expérimentale (voir la référence [202]).

Le switch optique a été explicité dans la thèse de J. Sauvage-Vincent [194] et dans un article [2] en considérant à la fois l’ordre 0 et l’ordre -1. Cependant, il était alors encore mal compris au niveau de sa phénoménologie. Cet effet n’est possible qu’avec un réseau de diffraction profond.

2.3.1 Description de la bascule énergétique (effet switch)

L’effet switch est aussi appelé bascule énergétique, cette dénomination est propre à l’équipe qui a découvert ce phénomène. En effet, il correspond à un phénomène permettant à l’énergie diffractée de basculer de l’ordre réfléchi 0, puis à l’ordre réfléchi -1, puis de nouveau à l’ordre 0 en augmentant l’angle d’incidence de l’onde lumineuse incidente polarisée TM. La courbe angulaire caractéristique du switch, auparavant présentée sur la figure 1.32, est représentée à nouveau sur la figure 2.12 pour une onde incidente polarisée TM à la longueur d’onde de 800 nm sur un réseau en or de période 900 nm et de profondeur 268 nm. Cette courbe décrit toutes les caractéristiques de la bascule énergétique. La période

du réseau est telle qu'elle permet la propagation des ordres 0 et -1, la profondeur du réseau est telle qu'elle permet l'effet switch.

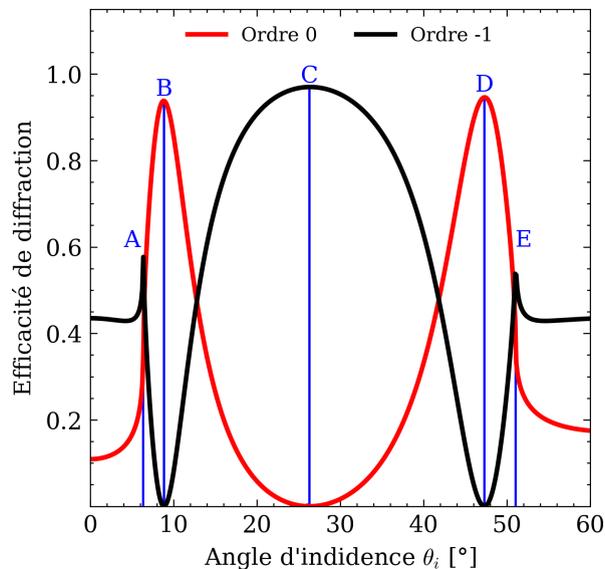


FIGURE 2.12 – Représentation des courbes d'efficacité de diffraction des ordres 0 et -1 en réflexion pour un réseau en or de période 900 nm et de profondeur 268 nm sous une excitation lumineuse à la longueur d'onde de 800 nm en polarisation TM avec différentes positions angulaires correspondant à un maximum (ou minimum).

Nous constatons différentes positions angulaires particulières pour le switch. Dans un premier temps un pic très fin dans l'ordre -1, noté A, ce pic correspond à l'anomalie de Wood associée au passage de l'ordre +1 d'un état propagatif à un état évanescent. Ensuite, le point angulaire noté B sur la figure 2.12 correspond à l'excitation du plasmon via l'ordre +1 résultant en un minimum d'efficacité de l'ordre -1 (maximum pour l'ordre 0). Le point C correspond à l'incidence de Littrow (la direction de l'ordre -1 est superposée à la direction de l'onde incidente) avec un minimum dans l'ordre 0. Ensuite la position notée D correspond à l'excitation d'un plasmon contra-propagatif par l'ordre -2 et le point E est positionné à l'anomalie de Wood liée à l'ordre -2.

Un point émerge assez rapidement lorsque l'on compare ces courbes à celle de la figure 2.11 (b). En effet aux positions d'excitation plasmonique (positions B et D), il y a une importante réflexion dans l'ordre 0 (environ 95%) et une annulation de l'ordre -1. De ce fait, les pertes seront très faibles lorsqu'un plasmon est excité, cette caractéristique est très particulière à l'effet switch. Nous expliquerons plus loin la raison de cette absence notable de pertes. Aussi, c'est cette grande efficacité dans l'ordre 0 aux résonances plasmoniques (et minimum dans l'ordre -1) et la grande efficacité de l'ordre -1 en incidence de Littrow (au centre) qui permet d'avoir un croisement des courbes entre les points B et C et entre les points C et D. Ces positions appelées *points de fonctionnement* vont permettre la mesure différentielle en tant que capteur d'un événement se produisant à la surface du réseau. Cet effet demande un réseau assez profond pour avoir, en incidence de Littrow (au point C), une annulation de l'ordre 0 présente que pour les réseaux d'une profondeur assez importante [203, 204].

Aussi, nous allons nous intéresser au champ électromagnétique présent à ces différentes positions angulaires. En effet, il est connu que les résonances plasmoniques dites classiques conduisent à une grande exaltation du champ électromagnétique à l'interface diélectrique/métal. Nous avons tracé sur la figure 2.13 le module du champ électrique aux différentes positions angulaires présentées sur la figure 2.12. Nous pouvons alors noter que,

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

même aux positions de résonances plasmoniques (positions B et D) le champ électrique n'est pas très augmenté à la surface du réseau. Cela sera expliqué à la section suivante et ne remet pas en question la structure pour une mesure localisée à la surface du réseau.

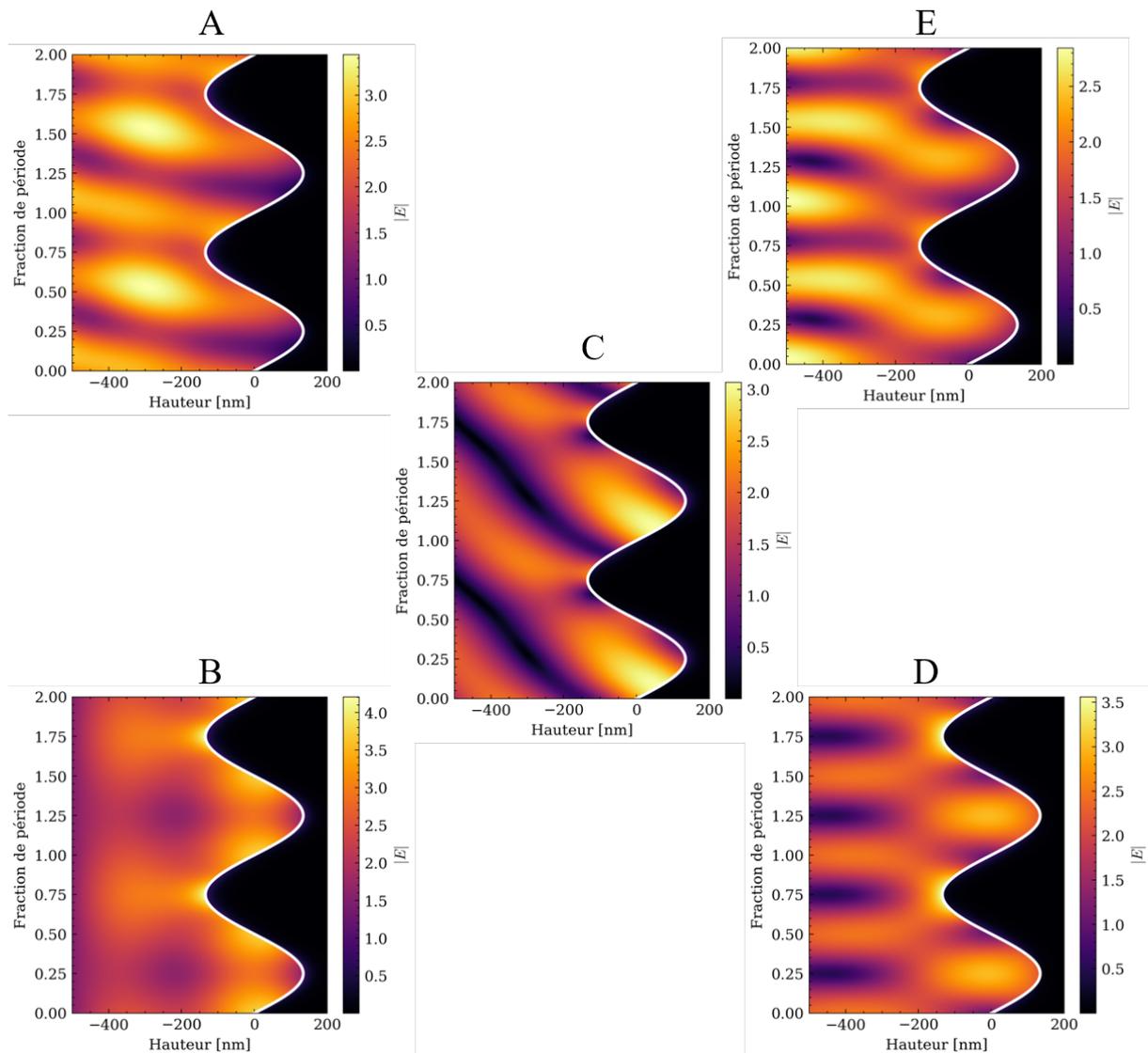


FIGURE 2.13 – Module du champ électrique aux différents points angulaires (A, B, C, D, E) définis sur la réponse angulaire du réseau de la figure 2.12.

2.3.2 Explication du couplage dans l'espace réciproque

Une fois les courbes d'efficacité en fonction de l'angle d'incidence caractéristiques du switch présentées, il nous faut comprendre le phénomène sous-jacent. Nous allons ici résumer, sans faire appel aux équations, le travail présenté dans la référence [203]. L'effet de bascule énergétique repose sur une interaction entre les modes plasmoniques : en effet, les modes propagatif (excité par l'ordre +1) et contra-propagatif (excité par l'ordre -2) vont entrer en interaction l'un avec l'autre. Pour avoir une meilleure vision du phénomène nous avons tracé sur la figure 2.14, dans l'espace réciproque de la sphère d'Ewald, les conditions propres à chaque position angulaire de la figure 2.12 .

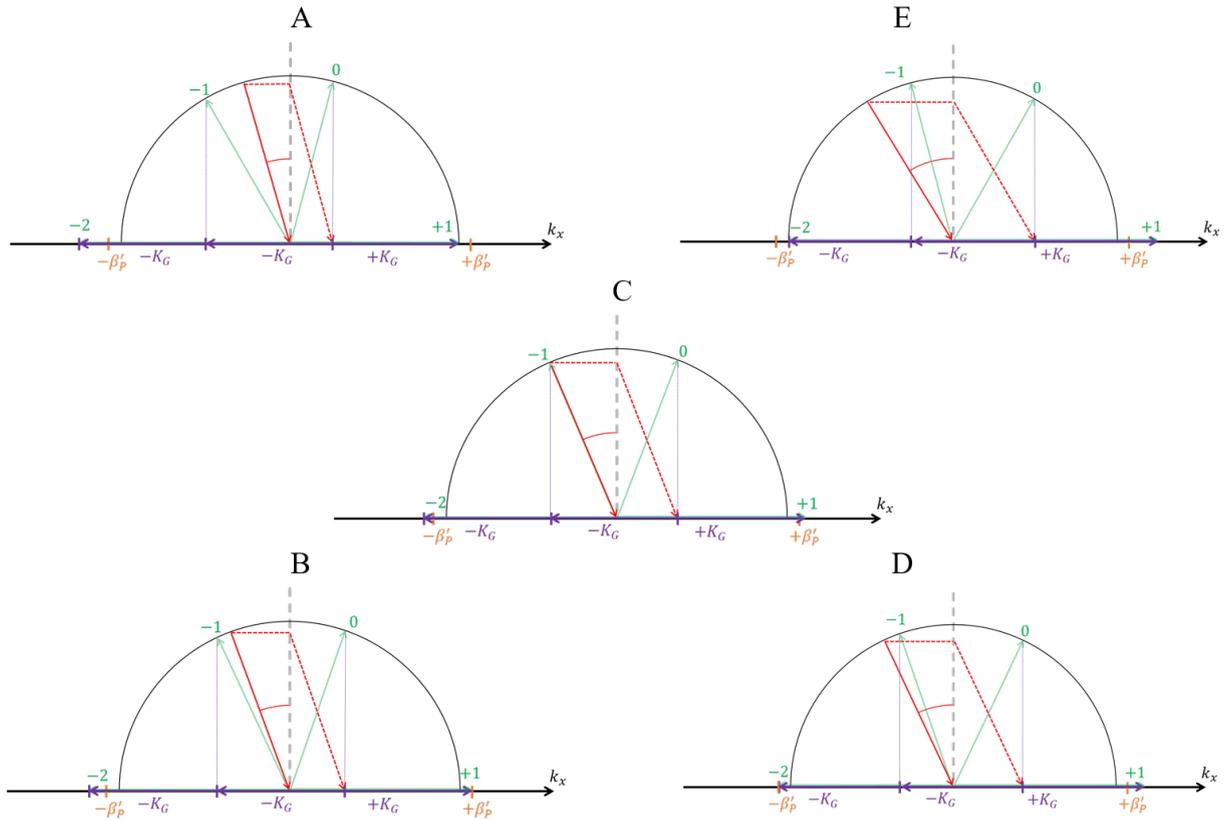


FIGURE 2.14 – Présentation dans l'espace réciproque des différentes positions angulaires de la figure 2.12 (les positions A, B, C, D et E) à l'aide de la représentation des cercles d'Ewald.

Nous avons volontairement tracé pour les positions de résonance plus de vecteurs réseau (K_G) que nécessaire. En effet, comme il a été discuté dans les références [203, 205], le couplage intramode pour les plasmons dans les deux directions se fait par l'intermédiaire d'un couplage du 3^{ième} ordre de diffraction du réseau (une distance de 3 vecteurs réseau ($3K_G$) entre les deux résonances plasmoniques) malgré un accord de phase non parfait ($3K_G \approx 2\beta'_{SPP}$). C'est la profondeur assez importante du réseau qui permet alors un couplage via ce troisième ordre. L'étude d'un modèle par modes couplés [203] montre aussi que ce co-couplage permet la ré émission, dans l'ordre 0 propagatif, de l'énergie contenue dans les modes plasmons. Ceci se fait sur une distance beaucoup plus courte que la distance caractéristique du plasmon (présentée dans le cas d'une interface plane Or-Air sur la figure 2.6) et permet alors des pertes globales minimales lors de la propagation du plasmon. Ceci nous permet d'expliquer à la fois les faibles pertes du plasmon visualisées sur la réponse angulaire (figure 2.12) et l'absence d'augmentation drastique locale du champ électromagnétique à la surface du réseau (points B et D de la figure 2.13). En effet, le plasmon n'ayant pas la distance requise pour se propager avant d'être ré émis dans un ordre propagatif, le champ électromagnétique à la surface n'est pas particulièrement exalté.

2.3.3 Influence des paramètres du réseau sur la réponse angulaire du switch

Afin de fixer le point de fonctionnement angulaire du capteur et déterminer les points de croisement des efficacités de diffraction des ordres 0 et -1, une étude est menée pour évaluer l'influence des paramètres du réseau sur la réponse angulaire du switch optique. Dans un premier temps, un réseau en or sans couches fonctionnelles sera considéré (figure 2.15). Les

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

valeurs numériques initiales des paramètres du réseau sont données dans le tableau 2.1. Le profil du réseau a été choisi sinusoïdal, la longueur d'onde à 850 nm (correspondant à des diodes laser standards et compte tenu de l'absorption des couches fonctionnelles comme expliqué par la suite), la période du réseau est de 890 nm (légèrement supérieure à la longueur d'onde pour l'existence de l'ordre diffracté -1 propagatif). Cette période permet d'avoir des positions angulaires de résonances plasmoniques bien séparées de celle de l'incidence de Littrow. La profondeur du réseau (282 nm) a été choisie pour obtenir une annulation de l'ordre 0 à l'incidence de Littrow. Les courbes de réponses angulaires (efficacité de diffraction) à 850 nm pour les deux ordres propagatifs, à savoir l'ordre 0 et l'ordre -1 sont présentées en figure 2.16.

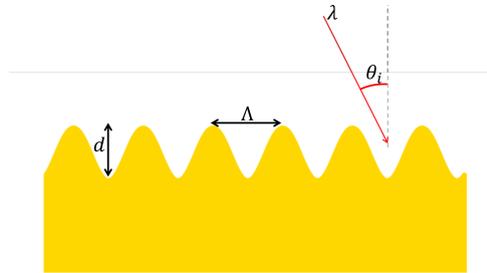


FIGURE 2.15 – Structure initiale du réseau d'or permettant l'étude de l'influence des paramètres du réseau.

Paramètres	Valeurs
Milieu incident	Air
Matériau réseau	Or
Profil du réseau	Sinus Pur
Longueur d'onde λ [nm]	850
Permittivité du milieu incident	1
Permittivité du réseau [195] (or)	$-32.015 + 1.256j$
Période du réseau Λ [nm]	890
Profondeur du réseau d [nm]	282

TABLE 2.1 – Caractéristiques du réseau utilisé pour étudier les variations des paramètres.

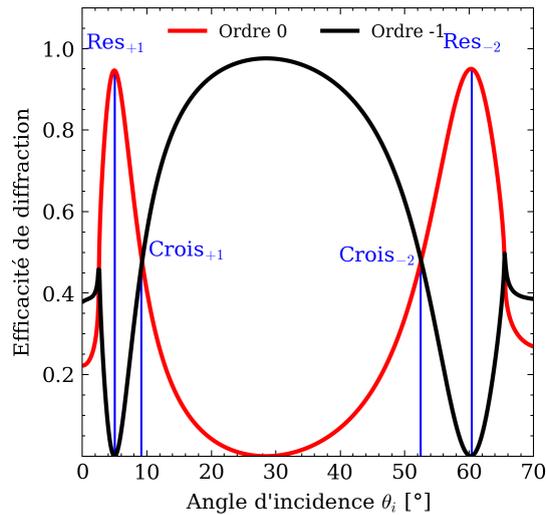


FIGURE 2.16 – Réponse angulaire sous excitation lumineuse à la longueur d'onde de 850 nm en polarisation TM sous incidence entre 0 et 70° pour les ordres 0 et -1 du réseau d'or décrit dans le tableau 2.1 avec les points d'intérêts de la courbe.

Les courbes d'efficacité sur la figure 2.16 calculées à l'aide du logiciel MC Grating [182] sont présentées avec les points d'intérêts de la courbe, les positions de résonance via l'ordre $m = +1$ (Res_{+1}) et l'ordre $m = -2$ (Res_{-2}) et les points de croisement près de ces deux résonances (Crois_{+1} proche de la première résonance et Crois_{-2} proche de la seconde). Ce sont les variations de leur position angulaire en fonction des paramètres du réseau qui vont être étudiées dans la suite de cette section.

2.3.3.1 Variation de la période du réseau

La période du réseau est le paramètre le plus simple à étudier pour son effet sur le switch, tout du moins sur la position angulaire des résonances pour une faible variation de la période. La période du réseau est aussi, durant le processus de fabrication et dans celui de réplique, le paramètre le plus stable et le plus facilement contrôlable, en plus d'être le plus aisément mesurable, par mesure de Littrow présentée en section 3.7 du chapitre 3. La formule de couplage (équation (2.10)) d'un ordre de diffraction évanescent m ($m = +1$ ou $m = -2$ dans notre cas) avec un plasmon, de constante de propagation β_P est alors utilisée pour relier la période du réseau à l'angle d'incidence $\theta_i = \theta_r^m$ correspondant à la résonance angulaire :

$$k_0 n_i \sin \theta_r^m + m K_G = \pm \beta'_P = \pm k_0 n_P \quad (2.11)$$

Cette équation est réécrite afin d'isoler le terme en angle (qui est ici le paramètre d'intérêt), en considérant ici que le milieu incident est l'air, avec donc $n_i = 1$:

$$\theta_r^m = \text{asin} \left(\pm n_P - m \frac{\lambda}{\Lambda} \right) \quad (2.12)$$

Pour faire une étude analytique de la sensibilité de la réponse angulaire à un changement de période il faut faire alors une hypothèse simplificatrice importante : la constante de propagation (et donc l'indice effectif n_P) du mode plasmonique n'est pas affectée par une petite modification de la période. Cette supposition amène à considérer n_P comme une constante et la sensibilité de l'angle d'incidence pour une des résonances à une variation

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

de période est alors :

$$\frac{\partial \theta_r^m}{\partial \Lambda} = \frac{m \lambda}{\Lambda^2 \sqrt{1 - \left(\pm n_P - m \frac{\lambda}{\Lambda} \right)^2}} = \frac{m \lambda}{\Lambda^2 \sqrt{1 - (\sin \theta_r^m)^2}} \quad (2.13)$$

Parallèlement, les efficacités de diffraction des deux ordres 0 et -1 ont été calculées sous le logiciel MC Grating et sont représentées en fausses couleurs sur la figure 2.17 en fonction de l'angle d'incidence θ_i et de la période Λ du réseau. Les résonances (en jaune sur la figure 2.17 (a) et en noir sur la figure 2.17 (b)) sont nettement visibles à différents angles d'incidence θ_r^m suivant la période choisie. Il est plus difficile de trouver sur ces figures les points de croisement des courbes d'efficacité de diffraction (points de fonctionnement).

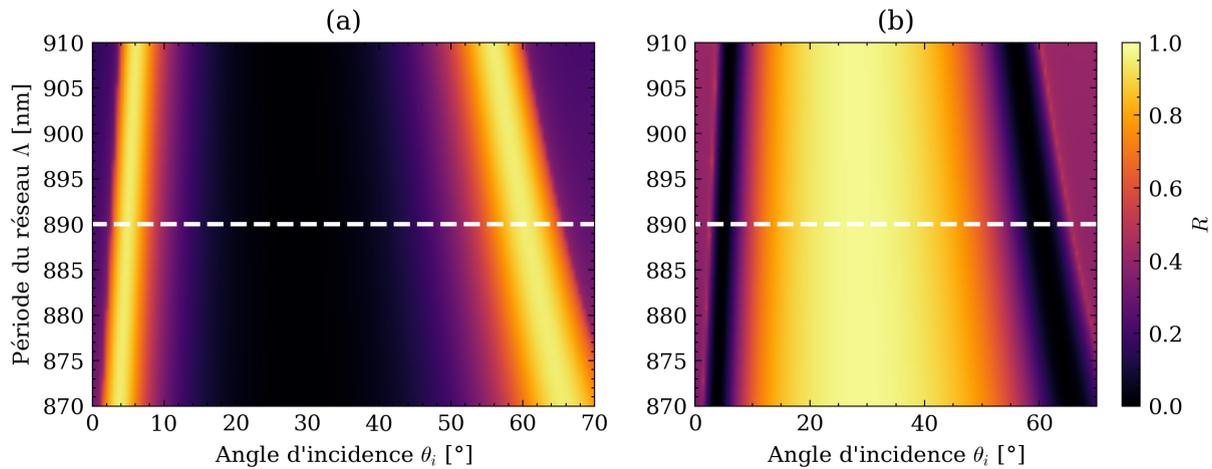


FIGURE 2.17 – Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier la période Λ du réseau entre 870 et 910 nm (la profondeur reste $d = 350$ nm) à la longueur d'onde $\lambda = 850$ nm.

Pour trouver ces positions angulaires (celles de résonance et des points de croisement) un traitement numérique simple est effectué sur les données représentées sur la figure 2.17. Premièrement, pour chaque période, nous cherchons séparément le minimum des valeurs pour la première partie de la courbe de l'efficacité de diffraction de l'ordre -1 (entre 0 et 30° d'incidence) et pour la seconde partie (entre 30 et 70° d'incidence). Ces minima donnent accès aux deux positions de résonance. Une fois les positions de ces minima trouvées, nous effectuons une régression parabolique dans le voisinage de ces positions et trouvons une meilleure estimation de chaque angle de résonance en utilisant les paramètres de la régression. Pour les points de fonctionnement (les points de croisement des courbes) un traitement légèrement différent est effectué. Nous partons de l'incidence de Littrow pour chaque période et allons soit vers les valeurs croissantes soit décroissantes d'angle d'incidence suivant l'ordre considéré (Crois₊₁ ou Crois₋₂). La différence entre l'efficacité de diffraction de l'ordre -1 et de l'ordre 0 à chaque incrémentation est évaluée et la position du premier point présentant un changement de signe est cherchée. Autour de cette position, une régression linéaire est effectuée sur les deux courbes d'efficacité. La position du croisement est alors estimée grâce encore une fois aux paramètres du modèle de régression. Un traitement similaire sera effectué pour chaque variation de paramètres. La figure 2.18 représente les courbes de la variation des angles de couplage en fonction de la variation de période pour un réseau d'or de période variable. Sont présentés à la fois les résultats de l'équation (2.13) (en passant aux différences globales $\Delta\Lambda$ et $\Delta\theta_r^m$)

ainsi que les résultats obtenus par simulation des structures sous le logiciel MC Grating. Nous constatons que, pour des petites variations de période, l'équation (2.13) suit les simulations et donc que l'hypothèse de l'invariance des constantes de propagation des modes plasmoniques est valable pour de petites variations de période.

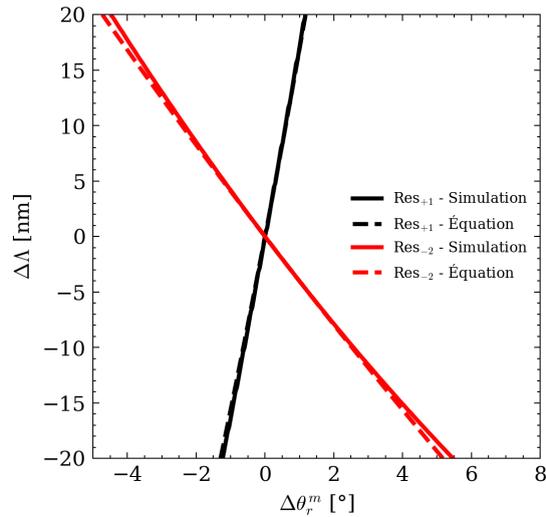


FIGURE 2.18 – Variation de la position angulaire $\Delta\theta_r^m$ des résonances plasmoniques par un couplage par les ordres $m = +1$ (courbes noires) et $m = -2$ (courbes rouges) calculées à l'aide des simulations présentées en figure 2.17 (traits pleins) et par la formule (2.13) (traits discontinus) en fonction de la différence de période $\Delta\Lambda$ pour le réseau présenté dans le tableau 2.1.

Pour le moment, seule la variation des angles de couplage de la lumière dans les modes plasmoniques a été étudiée, or dans notre application de capteur ce ne sont pas ces angles qui nous intéressent. En effet le but est de se placer aux points de croisement des courbes d'efficacité des ordres 0 et -1 sur la figure 2.16. Nous allons alors tracer aussi sur la figure 2.19 la variation de la position angulaire de ces points de fonctionnement en fonction des variations $\Delta\Lambda$ de la période pour les efficacités de diffraction tracées sur la figure 2.17.

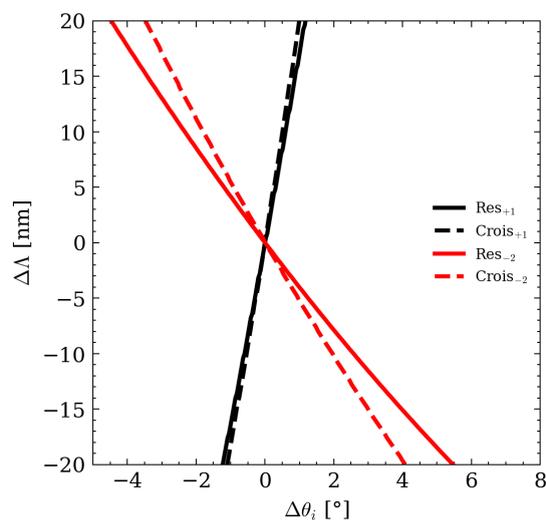


FIGURE 2.19 – Variation des angles de résonance et de fonctionnement en fonction de la variation de période $\Delta\Lambda$ autour de la valeur initiale de période du réseau du tableau 2.1.

Nous constatons que même pour des variations de période (de ± 20 nm), qui sont grandes par rapport à notre procédé de fabrication, la variation de la position des points de

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

fonctionnement (en pointillés) reste relativement raisonnable de $\pm 4^\circ$ environ. Ceci permet alors de noter que la période n'est pas un paramètre qui sera critique lors de la fabrication de la structure diffractive.

2.3.3.2 Variation de la profondeur du réseau

La profondeur du réseau peut être un paramètre sensible lors de la fabrication et influencer grandement la forme des courbes du switch. En effet, lors du processus de fabrication, par lithographie interférentielle et par réplique (*cf.* chapitre 3), la profondeur du réseau est l'un, si ce n'est le paramètre le plus difficile à contrôler. Cette grandeur est très sensible aux de paramètres de fabrication, contrairement à la période qui, elle, est stable grâce à notre méthode de fabrication.

La figure 2.20 présente les efficacités de diffraction des ordres 0 et -1 calculées sous MC Grating en fonction de l'angle d'incidence θ_i et de la profondeur d du réseau du tableau 2.1. Les résonances sont plus ou moins larges en fonction de la profondeur du réseau. Il convient de choisir celle-ci de manière à obtenir un switch avec les pentes les plus abruptes possibles (ici à la profondeur de 282 nm).

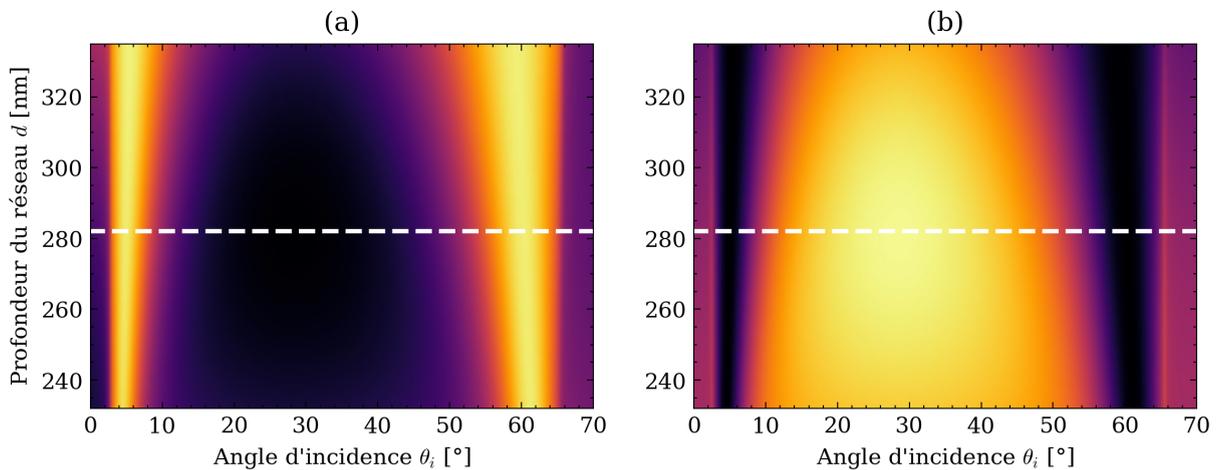


FIGURE 2.20 – Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier la profondeur d du réseau entre 232 et 332 nm (la période est fixée à $\Lambda = 890$ nm) à la longueur d'onde $\lambda = 850$ nm.

De la même façon que précédemment, la variation des angles de fonctionnement en fonction de la variation de profondeur est tracée sur la figure 2.21 ainsi que la variation des angles de résonance (minima de l'ordre -1) pour le couplage des plasmons par les ordres +1 et -2 respectivement du réseau de diffraction. Ces valeurs sont calculées à partir des efficacités de diffraction des ordres 0 et -1 présentées sur la figure 2.20.

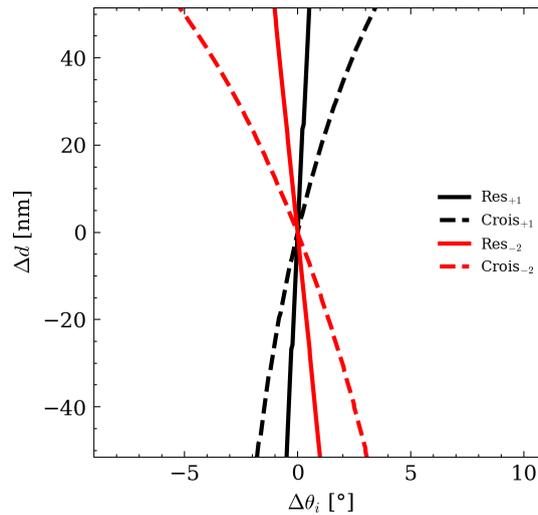


FIGURE 2.21 – Variation des angles de fonctionnement et de résonance en fonction de la variation de profondeur Δd autour de la valeur initiale de la profondeur du réseau du tableau 2.1.

Nous constatons alors immédiatement que les courbes correspondantes aux points de fonctionnement sont non linéaires contrairement à celles de la figure 2.19. Dans le cas de la variation de profondeur du réseau, la variation d'angle est plus grande pour une variation de profondeur positive que pour une variation de profondeur négative. En effet, avec une variation de profondeur négative même assez importante (de -50 nm, soit 18% de la valeur initiale), la variation de position des points de fonctionnement est inférieure à 3° . Pour une variation de profondeur positive au dessus de 282 nm les points de fonctionnement ne varient pas de plus de 5° . Dans le cas d'un profil de réseau sinusoïdal, la profondeur ne sera alors pas un critère très critique même si elle reste difficile à contrôler dans notre processus de fabrication décrit au chapitre 3.

2.3.3.3 Variation de la colinéarité de l'incidence

Dans les simulations et modèles, l'incidence de l'onde sur le réseau de diffraction est jusqu'à présent toujours considérée parfaitement colinéaire. Dans le cas de mesures sur des bancs en laboratoire, une étape rigoureuse d'alignement du réseau sur le montage permet de satisfaire cette exigence. Pour un dispositif industriel cette colinéarité parfaite est difficile à obtenir. La réponse optique en fonction de l'azimut φ_i (décrit par la figure 2.22) de l'onde incidente est montrée sur la figure 2.23 en incidence conique.

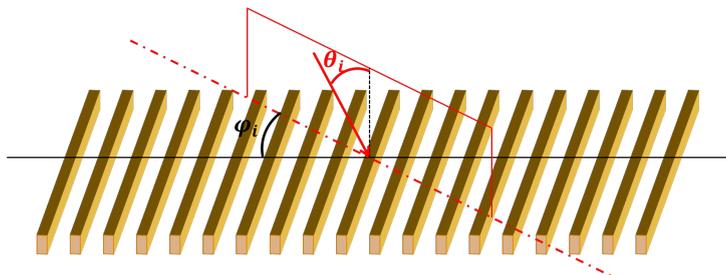


FIGURE 2.22 – Schéma décrivant l'angle azimutal de l'incidence sur un réseau de diffraction.

Nous constatons que la variation de position angulaire n'est pas symétrique pour les deux résonances et est beaucoup plus importante pour l'excitation du plasmon par l'ordre -2 (à droite en jaune sur la figure 2.23 (a) et en noir sur la figure 2.23 (b)). Ici le fait de

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

présenter à la fois une variation positive et négative de l'azimut est uniquement envisagée pour permettre une meilleure visualisation et pour qu'elle soit cohérente avec celle des figures précédentes, en effet les courbes sont symétriques par rapport à $\varphi_i = 0^\circ$ dans ce cas.

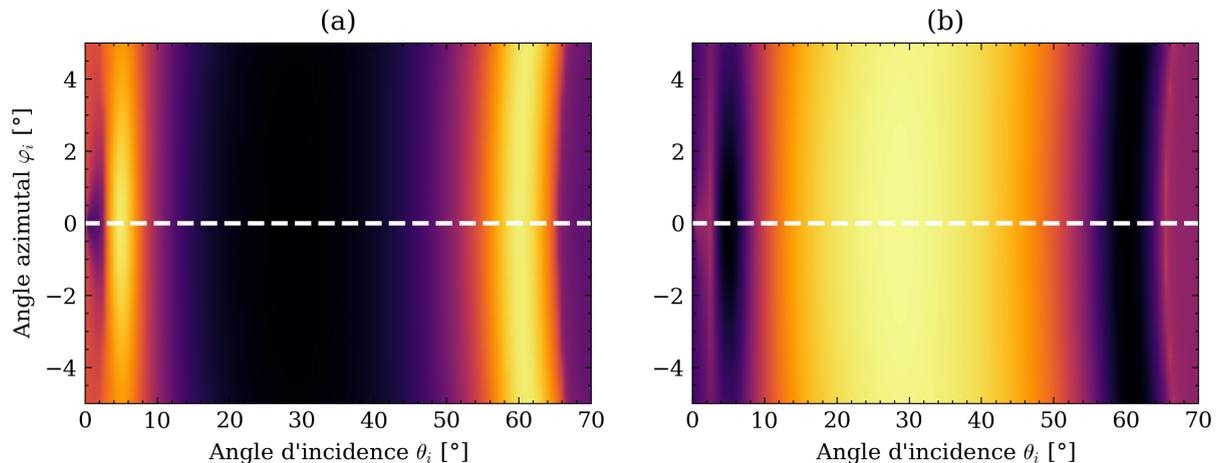


FIGURE 2.23 – Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier l'angle azimutal φ_i entre -5° et 5° .

Nous pouvons encore retrouver à partir de ces courbes la variation des positions de résonance et des points de croisement (figure 2.24). Nous constatons alors rapidement que même pour une grande variation d'incidence conique (de $\pm 5^\circ$, qui ne sera jamais atteinte expérimentalement), les variations de position des angles de croisement restent négligeables (inférieures à 1°). Le problème du positionnement du réseau par rapport au faisceau incident de manière colinéaire est alors peu critique pour les mesures et pour la forme du switch. En effet, l'erreur de position angulaire sur le faisceau incident ne modifie pas drastiquement la réponse du switch plasmonique et nous pouvons estimer sa tolérance à $\pm 1^\circ$.

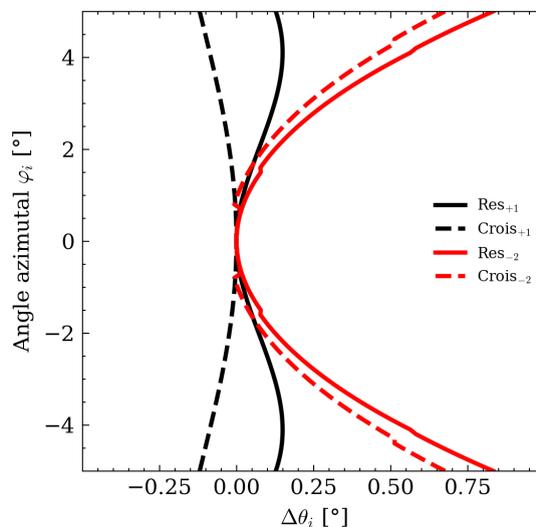


FIGURE 2.24 – Variation des positions angulaires des points de croisement et des résonances plasmoniques en fonction d'une variation de l'angle azimutal φ_i avec les paramètres fixés dans le tableau 2.1.

2.3.3.4 Variation de la forme du réseau

Nous allons ici étudier l'influence de la forme du réseau sur le switch, et comment elle peut modifier la position des résonances plasmoniques et la valeur des efficacités des ordres de diffraction en incidence de Littrow. Les réseaux ont été simulés initialement avec une forme de sinus parfaite, ce qui n'est pas forcément le cas expérimentalement à cause du procédé de fabrication ou de réplique, où il est plutôt difficile d'obtenir une forme sinusoïdale parfaite.

Pour la simulation, une variable d'espace normalisée par rapport à la période $\tilde{x} = x/\Lambda$ (*i.e.* une période correspond à un intervalle de taille unité) est introduite ainsi que deux fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 , paramétrées suivant le coefficient α , telles que :

$$\tilde{p}_1(\tilde{x}) = (0.5(1 + \sin(2\pi\tilde{x})))^\alpha \quad (2.14)$$

$$\tilde{p}_2(\tilde{x}) = 1 + (0.5(1 - \sin(2\pi\tilde{x})))^\alpha \quad (2.15)$$

Ces deux fonctions sont tracées sur la figure 2.25 pour plusieurs valeurs du coefficient α . Pour décrire mathématiquement des profils de réseaux proches de la réalité, il faut utiliser l'une ou l'autre des fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 compte tenu du type de réseau à simuler.

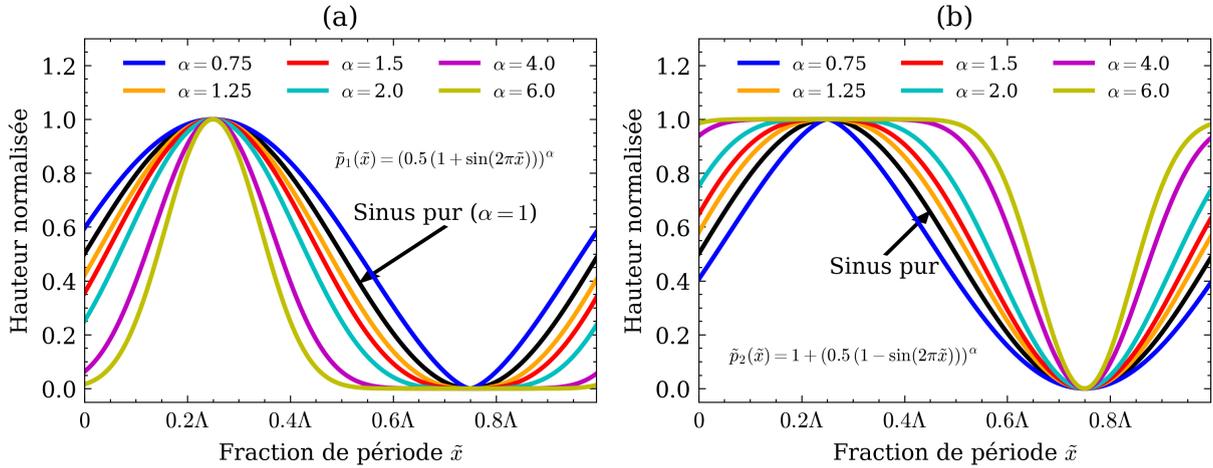


FIGURE 2.25 – Représentations graphiques des fonctions \tilde{p}_1 (a) et \tilde{p}_2 (b) sur une période pour plusieurs valeurs de α en comparaison avec un sinus pur ($\alpha = 1$)

Pour pouvoir implémenter ces structures dans le logiciel de simulation, \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 sont décomposées en série de Fourier, dont les coefficients c_n^q (avec $q = 1$ ou 2 suivant le choix de la fonction \tilde{p}_q) seront rentrés directement dans le logiciel, et peuvent être décrites de la manière suivante :

$$\tilde{p}_q(\tilde{x}) = \sum_{n_F \in \mathbb{Z}} c_n^q \exp(2\pi j n \tilde{x}) \quad (2.16)$$

Les coefficients complexes c_n^q sont donnés par la formule :

$$c_n^q = \frac{1}{T} \int_0^1 \tilde{p}_q(u) \exp(-2\pi j n u) du \quad (2.17)$$

Nous devons alors calculer les coefficients c_n^q ($q = 1, 2$) des deux fonctions \tilde{p}_q en faisant le calcul de l'intégrale de l'équation (2.17). Or cette intégrale ne peut pas être écrite analytiquement et une méthode d'intégration numérique doit donc être utilisée pour calculer ces coefficients.

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

Il va aussi falloir choisir le nombre N_F de coefficients nécessaires pour avoir une bonne description de la fonction initiale, pour cela deux solutions sont proposées :

- **Méthode 1** : se donner un seuil sur la valeur des coefficients de la décomposition de Fourier et s'arrêter lorsque le coefficient calculé à l'ordre n est inférieur à ce seuil, cette technique est la plus simple mais la plus "dangereuse". En effet, dans certains cas simples (comme le signal triangulaire), seuls les harmoniques d'une certaine parité sont non nuls. Utiliser un tel critère dans ce cas nous ferait approximer le signal triangulaire par une sinusoïde.
- **Méthode 2** : se donner un seuil sur la différence des valeurs de la fonction initiale et de la fonction reconstruite en série de Fourier. La distance entre la fonction et son approximation est calculée via l'erreur quadratique moyenne point par point entre la fonction et sa reconstruction via la série de Fourier tronquée. Cette technique est plus lourde en termes de calculs mais permet dans le cas de fonctions continues (comme c'est le cas ici) d'être plus robuste que la méthode précédente.

Nous présentons dans le tableau 2.2 pour plusieurs valeurs du coefficient α en fonction du seuil et de l'une des méthodes choisie, le nombre d'harmoniques nécessaires pour avoir une approximation correcte de la fonction initiale (les résultats sont identiques pour les deux fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2).

Un cas particulier apparaît, celui de $\alpha = 0.75$, où le nombre d'harmoniques nécessaire pour décrire le profil du réseau est bien plus grand que pour les autres valeurs. Ceci vient du fait que pour une valeur $\alpha < 1$, un point de non-dérivabilité apparaît, comme ceci est visible sur la figure 2.25 (a) à $\tilde{x} = 0.75$ pour \tilde{p}_1 et sur la figure 2.25 (b) à $\tilde{x} = 0.25$ pour \tilde{p}_2 . De tels points de non-dérivabilité sont toujours difficiles à retranscrire pour la décomposition en série de Fourier.

Seuil	Méthode	$\alpha = 0.75$	$\alpha = 1.25$	$\alpha = 1.5$	$\alpha = 2$	$\alpha = 4$	$\alpha = 6$
10^{-1}	1	2	2	2	3	3	4
	2	1	1	1	1	2	2
10^{-2}	1	4	3	3	3	4	5
	2	3	2	2	2	3	4
10^{-3}	1	9	6	5	3	5	6
	2	9	4	4	2	4	5
10^{-4}	1	22	10	9	3	5	7
	2	27	9	8	2	4	6
10^{-5}	1	54	19	15	3	5	7
	2	N.A.	20	15	2	4	6

TABLE 2.2 – Nombre d'harmoniques nécessaires pour avoir une approximation correcte des fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 pour différents seuils avec les deux méthodes présentées précédemment. Le calcul des harmoniques s'effectue via une intégration par la méthode des trapèzes avec 10^6 points par période, l'utilisation d'un nombre plus faible de points ralentit ou empêche la convergence dans certains cas : "N.A." signifie une absence de convergence.

Ainsi, l'utilisation d'une dizaine d'harmoniques permet d'avoir une approximation très correcte (une erreur quadratique moyenne de 10^{-4}) du profil. Pour $\alpha = 6$, il suffit seulement de 5 coefficients de Fourier pour représenter correctement la forme de la fonction et atteindre la convergence (figure 2.26).

Dans ce qui suit, les fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 sont donc implémentées dans le logiciel MC Grating en utilisant dans la décomposition en série de Fourier un nombre d'harmoniques N_F correspondant à la valeur du tableau 2.2 pour un seuil de 10^{-3} avec la méthode 2. Dans un premier temps, comme à chaque fois, nous allons étudier l'influence de la forme du

réseau (via le paramètre α pour les fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2) sur la position des résonances plasmoniques en recherchant le minimum d'efficacité de l'ordre -1 de part et d'autre de l'incidence de Littrow. Pour cela, la figure 2.27 montre la réponse optique des efficacités de diffraction des ordres réfléchis 0 et -1 pour les deux profils de réseaux décrits par les équations (2.14) et (2.15) avec des valeurs du paramètre de forme α variant de 0.5 à 2.

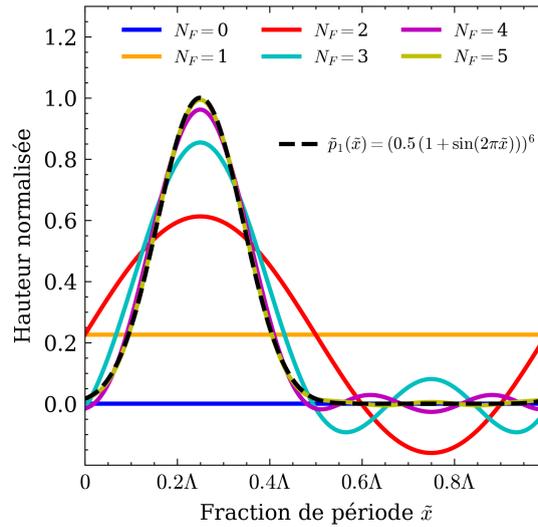


FIGURE 2.26 – Exemple de la convergence de la série de Fourier de la fonction \tilde{p}_1 pour $\alpha = 6$ pour différents nombres d'harmoniques pris en compte dans la série.

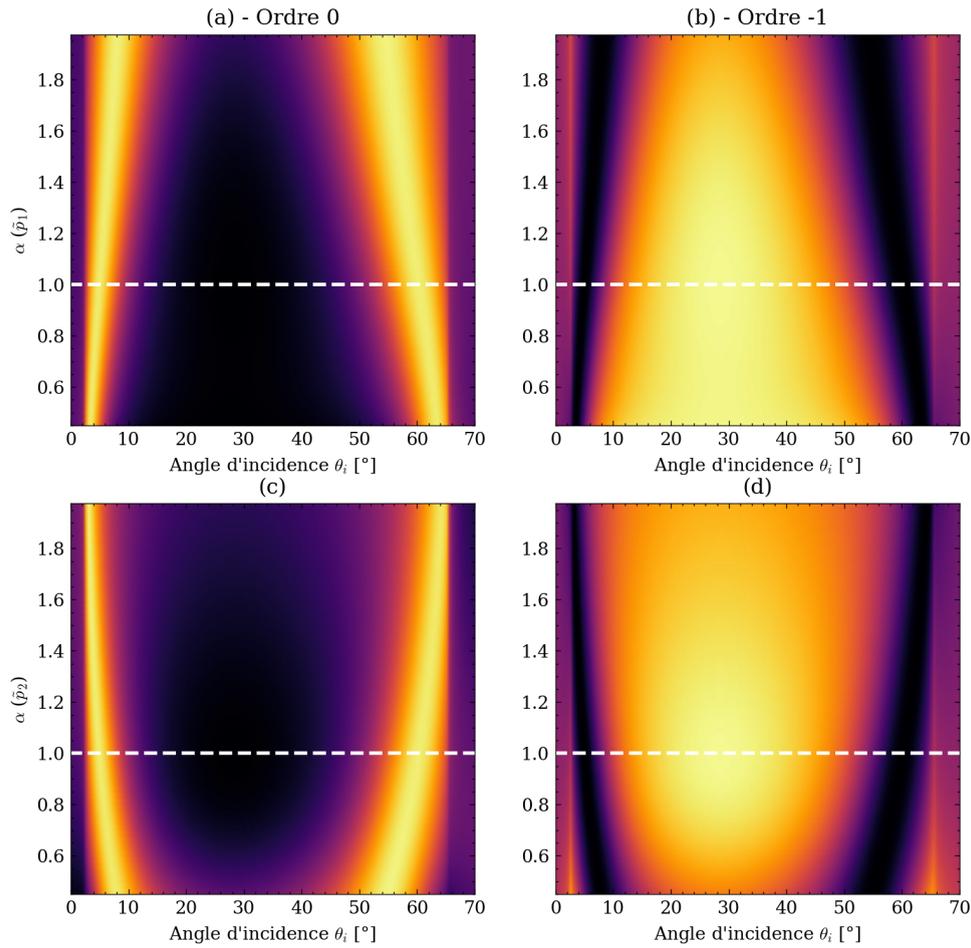


FIGURE 2.27 – Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l’ordre 0 pour une forme de réseau de type \tilde{p}_1 (a) et \tilde{p}_2 (c) et pour l’ordre -1 pour une forme de réseau de type \tilde{p}_1 (b) et \tilde{p}_2 (d) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier le paramètre de forme α .

Nous pouvons alors calculer à l’aide des valeurs représentées sur la figure 2.27, les variations de position pour les angles de résonance et les angles de croisement des courbes d’efficacité pour la forme \tilde{p}_1 (figure 2.28 (a)) et pour la forme \tilde{p}_2 (figure 2.28 (b)) en fonction du facteur de forme α . L’ordonnée $\Delta\alpha$ sur les figures 2.28 (a) et (b) correspond à $\alpha - 1$ et pour $\Delta\alpha = 0$ les fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 sont sinusoïdales. Pour les deux types de profil, un facteur de $\alpha = 2$ ($\Delta\alpha = 1$), conduit à des positions de résonance et de croisement grandement modifiées jusqu’à des valeurs de plus de 5° par rapport aux valeurs correspondant à un profil sinusoïdal. Ceci fait de la forme du réseau la principale grandeur critique car elle est difficile à contrôler lors de la fabrication malgré les précautions prises pour leur fabrication détaillées au chapitre 3. Nous voyons qu’elle influe fortement sur la forme du switch (figure 2.27) et que les positions angulaires des points d’intérêt des courbes en sont grandement impactées.

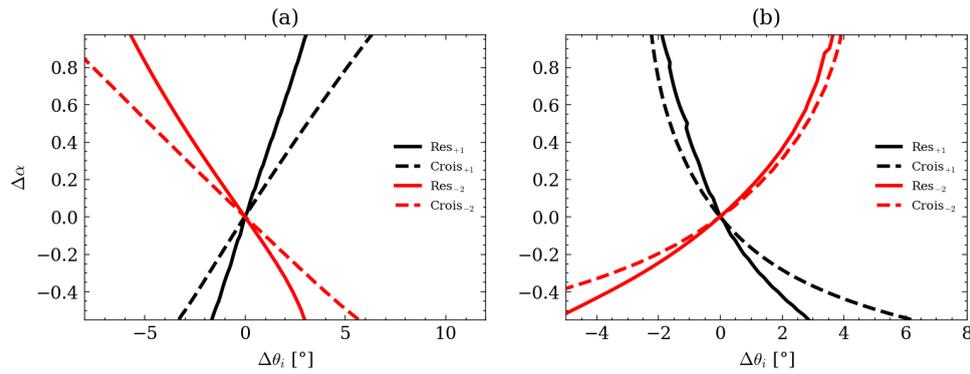


FIGURE 2.28 – Variation des positions angulaires de résonance et des points de croisement pour la forme a) \tilde{p}_1 et b) \tilde{p}_2 en fonction des différentes valeurs du facteur de forme α ($\Delta\alpha = \alpha - 1$).

2.3.3.5 Variation de la rugosité de la surface

La rugosité de surface des réseaux métalliques est intrinsèque au processus de fabrication de ceux-ci. Ce qui est important de savoir est quel est le type de rugosité, sa valeur (nous développerons plus loin ce point) ainsi que son effet sur la réponse des dispositifs optiques. Un plasmon étant, comme expliqué précédemment, une onde de surface, il est attendu que celui-ci soit très sensible à la rugosité de surface. Dans un premier temps, la rugosité d'une surface sera présentée d'un point de vue géométrique et statistique avant d'explicitier la façon dont nous simulons son effet sur la réponse optique de dispositifs plasmoniques.

Modéliser une surface rugueuse n'est pas une étude triviale. Nous avons choisi la méthode présentée ci-après mais d'autres existent, cette méthode se décline en trois grandes étapes :

- Étape 1 : création d'un bruit associé à une rugosité,
- Étape 2 : addition de ce bruit à un profil de réseau lisse (sinusoïdal),
- Étape 3 : décomposition du profil obtenu en série de Fourier et simulation grâce au logiciel MC Grating.

Dans un premier temps (étape 1), il faut créer une fonction aléatoire de moyenne nulle (assimilée à un bruit blanc) avant de l'ajouter à un profil de réseau lisse pour créer un profil de réseau rugueux. Considérons de nouveau la variable d'espace normalisée à la période $\tilde{x} = 2\pi/\Lambda$. Dans un premier temps, nous voulons créer un ensemble de points sur l'intervalle $\tilde{x} \in [0; 1]$, cet ensemble de points va être la base pour construire la surface rugueuse. Il faut donc dans tout d'abord discrétiser l'intervalle de travail en un ensemble fini de points. Le nombre de points de discrétisation doit être assez grand pour permettre le bon calcul des coefficients de la série de Fourier comme cela sera fait ensuite, ici le choix arbitraire de 10000 points a été fait. L'amplitude du bruit a été évaluée en considérant une rugosité expérimentale par la suite.

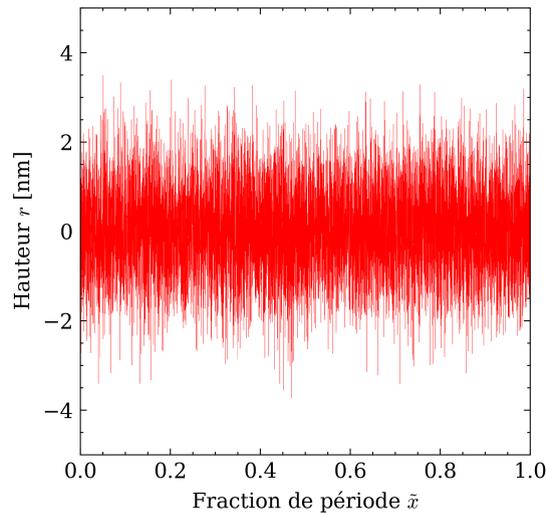


FIGURE 2.29 – Exemple de création de bruit sur l'intervalle $\tilde{x} \in [0; 1]$.

Ces points ne peuvent pas encore décrire une surface rugueuse réelle, à cause notamment de l'absence de corrélation entre eux. Pour corréler les points entre eux, il va falloir effectuer une étape liant moyennage et lissage. Pour ceci, la solution que nous avons retenue est celle d'un produit de convolution par une fenêtre Gaussienne (aussi appelé noyau Gaussien), opération connue sous le nom de transformée de Weierstrass [206], qui annule les discontinuités. Pour rappel, le produit de convolution (*) entre deux fonctions f et g est défini par l'équation (2.18) :

$$(f * g)(\tilde{x}) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(v)g(\tilde{x} - v)dv \quad (2.18)$$

La figure 2.30 montre le résultat du produit de convolution du bruit de la figure 2.29 avec un noyau Gaussien. La largeur de ce noyau gaussien (équivalent à l'écart-type de la fonction Gaussienne) est de 0.005 fraction de période \tilde{x} et le résultat de la convolution est divisé par la valeur maximale du bruit initial. Nous voyons alors bien que la fonction obtenue présente un caractère aléatoire, est continue en tout point et permet alors une bonne approximation d'une surface plane rugueuse réelle. Le choix de la largeur du noyau Gaussien (de 0.005) est arbitraire et a permis d'avoir une largeur des "aspérités" du signal cohérente avec la taille des grains de rugosité réels mesurés par AFM (Atomic Force Microscopy). Une fenêtre Gaussienne trop large donnera des aspérités de l'ordre de grandeur de la période (ce qui n'est pas cohérent avec la réalité physique) et une fenêtre trop petite donnera des aspérités trop rapprochées.

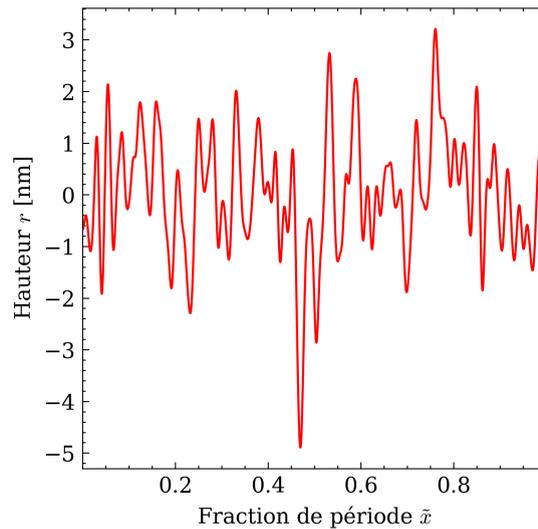


FIGURE 2.30 – Modèle de rugosité : Résultat du produit de convolution du bruit de la figure 2.29 avec un noyau Gaussien de moyenne nulle et de largeur 0.005, divisé par la valeur maximale du bruit initial.

Un autre exemple de création de rugosité avec d'autres bruits (générés comme le montre la figure 2.29) donnera bien entendu un résultat de convolution (sur la figure 2.30) bien différent. Nous montrons sur la figure 2.31 différentes rugosités obtenues à partir de différentes simulations de bruit mais avec le même filtrage (celui de la figure 2.30 : un noyau Gaussien d'écart-type égal à 0.005). Pour mieux visualiser les différentes rugosités obtenues nous les avons dotées d'un décalage différent pour chacune. Nous constatons ainsi la grande différence entre les rugosités obtenues avec des bruits simulés différents.

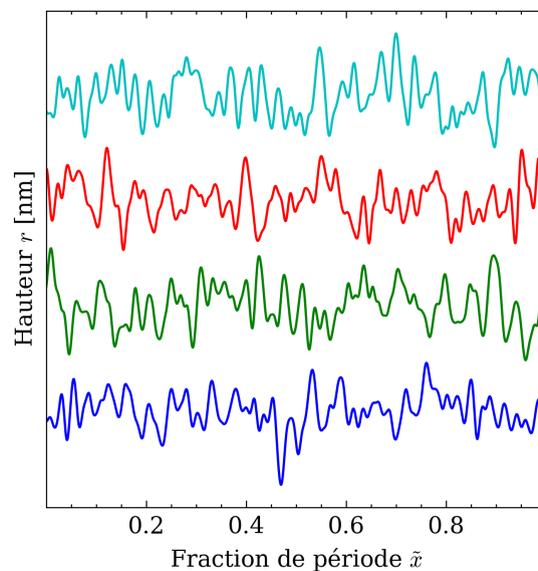


FIGURE 2.31 – Modèle de rugosité venant de différents bruits simulés numériquement et filtrés avec le même noyau Gaussien (de largeur 0.005).

Nous ne nous intéressons pas dans la suite à la réponse à différents bruits simulés mais nous nous concentrerons sur l'effet de la simulation de la figure 2.30, qui nous paraît appropriée à la rugosité réelle. De plus, dans cette étude, nous n'allons dans cette étude nous concentrer que sur une seule caractéristique de la rugosité : le paramètre R_a , la moyenne arithmétique de l'amplitude de la rugosité, calculé à partir de la moyenne de

2.3. EFFET SWITCH OU BASCULE ÉNERGÉTIQUE

la valeur absolue de la rugosité en chaque point. Ce paramètre R_a est souvent considéré comme celui le plus élémentaire, même s'il ne reflète pas totalement les propriétés d'une surface. Ce paramètre est également accessible avec les mesures AFM. Par exemple, un point important non abordé dans cette étude est la distance de corrélation de la rugosité [207].

Dans un second temps (étape 2), pour tenir compte de la rugosité sur la surface du réseau de diffraction, nous additionnons la rugosité sur une surface plane telle que simulée précédemment, multipliée par un facteur amplificateur ρ , à un profil (sinusoïdal dans notre cas) de réseau lisse. Soit p_S le profil du réseau lisse, p_R le profil du réseau rugueux et r le profil de rugosité seul (par exemple celui de la figure 2.30) nous pouvons écrire l'expression du profil du réseau rugueux p_R selon l'équation (2.19) et sa rugosité R_a associée selon l'équation (2.20) :

$$p_R(\tilde{x}) = p_S(\tilde{x}) + \rho r(\tilde{x}) \quad (2.19)$$

$$R_a = \int_0^1 |p_R(\tilde{x}) - p_S(\tilde{x})| d\tilde{x} = \int_0^1 |\rho r(\tilde{x})| d\tilde{x} \quad (2.20)$$

Des exemples de profils de réseau sinusoïdaux rugueux à partir de la modélisation filtrée de la rugosité de la figure 2.30 sont présentés sur la figure 2.32 avec différentes valeurs du facteur de pondération ρ et les valeurs calculées de R_a . Tout comme sur la figure 2.31, les différents profils sont décalés en hauteur de manière arbitraire pour mieux les différencier.

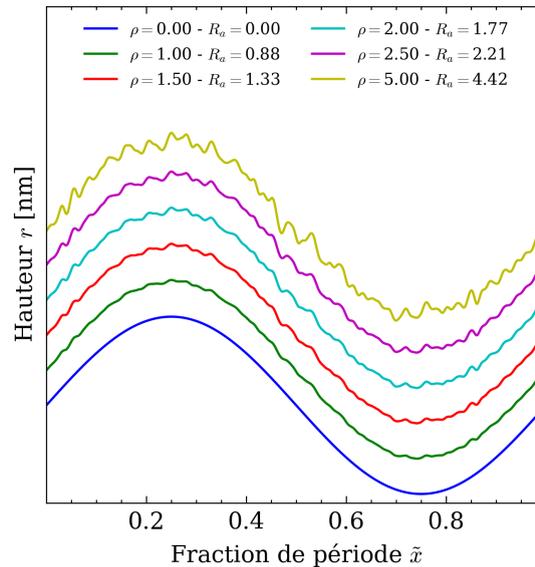


FIGURE 2.32 – Profil du réseau sinusoïdal parfait de profondeur 100 nm selon les différentes valeurs du facteur de pondération de la rugosité ρ et les valeurs de R_a correspondantes calculées.

Enfin (étape 3), une fois le profil de surface du réseau créé, il faut l'introduire dans le logiciel de simulation pour modéliser la réponse optique de tels réseaux "rugueux". Pour cela, comme pour l'étude de l'impact de la forme sur la réponse du switch, nous devons calculer la série de Fourier du profil rugueux pour introduire dans le logiciel MC Grating le module et la phase des coefficients de Fourier (calculés avec l'équation (2.17)) [182]. La figure 2.33 représente le module et la phase des coefficients de Fourier du profil du réseau rugueux de la figure 2.32 en prenant la valeur de $\rho = 1$ ($R_a \approx 0.88$ nm) (représentative de la valeur de rugosité obtenue lors de la fabrication du réseau). Le profil rugueux étant issu de la superposition de la rugosité simulée et d'un profil sinusoïdal de profondeur 100 nm,

le module du coefficient de Fourier (d'ordre 1) correspondant à ce sinus supprime tous les autres et rend difficile l'étude des ordres supérieurs de la décomposition en série de Fourier. La phase des coefficients de Fourier est distribuée erratiquement entre les valeurs -170° et 170° .

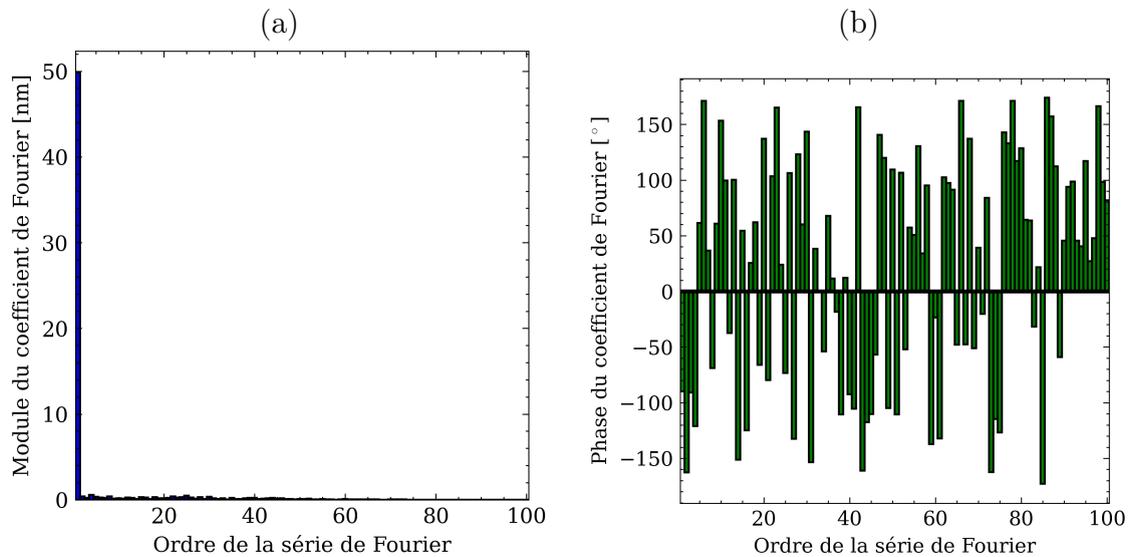


FIGURE 2.33 – (a) Module et (b) phase des coefficients de Fourier du profil rugueux de la surface correspondant à la figure 2.32 (avec $\rho = 1$).

La figure 2.34 présente, quant à elle, le module et la phase des coefficients de la série de Fourier pour la rugosité seule (sans la modulation sinusoïdale du réseau) et permet de mieux analyser les propriétés fréquentielles de la rugosité. Dans un premier temps, nous constatons une distribution chaotique des valeurs de la phase (sur la figure 2.34 (b)), ce qui est habituel pour les séries et transformées de Fourier : la phase porte une information capitale pour une bonne reconstruction du signal mais cette donnée est très difficile à exploiter. Par contre, nous pouvons constater que la répartition des amplitudes des coefficients de Fourier présente, à partir de l'ordre 30 environ, une décroissance globale exponentielle. Le signal de rugosité présente donc moins d'énergie dans les hautes fréquences par rapport aux basses fréquences à cause de la nature du bruit (bruit blanc) et du noyau de convolution Gaussien (moyenne glissante pondérée).

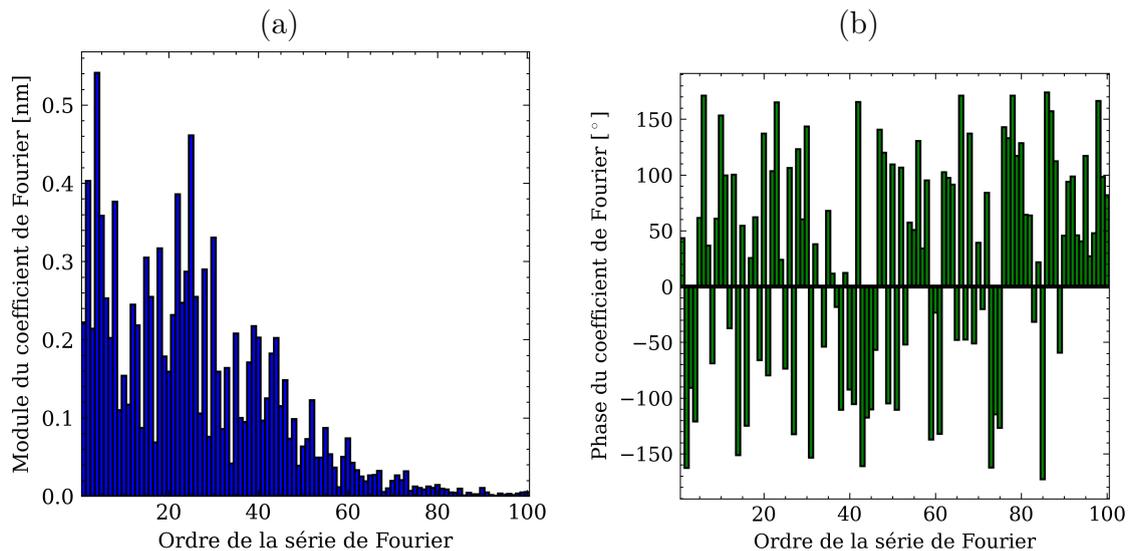


FIGURE 2.34 – (a) Module et (b) phase des coefficients de Fourier de la rugosité tracée sur la figure 2.30.

Une fois le calcul des coefficients de Fourier effectué, il faut étudier le nombre minimal de coefficients à utiliser pour avoir une bonne approximation de la rugosité. Comme précédemment, nous allons étudier l'erreur quadratique moyenne en fonction de l'ordre de la série de Fourier considéré. Cette étude est illustrée par la figure 2.35 pour le cas de la rugosité tracée sur la figure 2.30 dont le module et la phase des coefficients de Fourier ont été calculés et représentés sur la figure 2.34. Le calcul entre la rugosité simulée et son approximation par série de Fourier montre qu'une série avec a minima 40 termes est nécessaire pour avoir une bonne approximation de la rugosité.

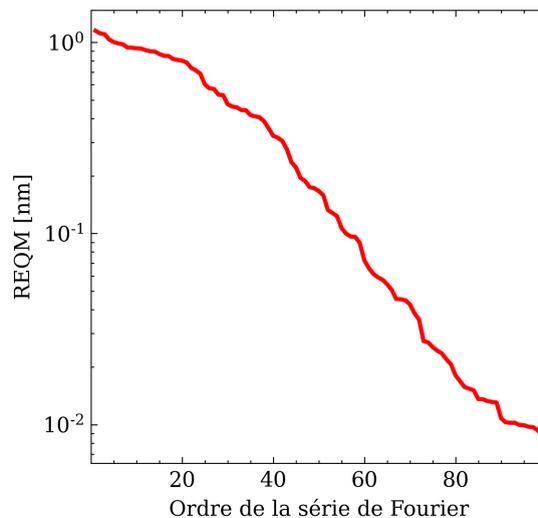


FIGURE 2.35 – Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne (REQM) entre la rugosité tracée sur la figure 2.30 et son approximation par une série de Fourier (dont le module et la phase des coefficients de Fourier sont présentés sur la figure 2.34) en fonction de l'ordre de la série.

Maintenant que nous avons vu comment modéliser la rugosité et la façon de l'introduire dans la simulation via sa décomposition en série de Fourier, nous allons montrer l'effet de cette rugosité sur la réponse optique angulaire du switch. Nous observons sur la figure 2.36 les efficacités des deux ordres de diffraction 0 et -1 en fonction du paramètre de rugosité ρ pour la rugosité présentée sur la figure 2.32 en utilisant 50 ordres de la série

de Fourier pour approximer la structure. Ici, la simulation considère que la rugosité est la même sur chaque période du réseau, ce qui est une hypothèse qui n'est pas vérifiée expérimentalement. Nous constatons, contrairement aux variations d'autres paramètres, que plus la rugosité augmente, plus les deux résonances (en jaunes sur la figure 2.36 (a) et en noires sur la figure 2.36 (b)) se déplacent vers un angle d'incidence plus faible.

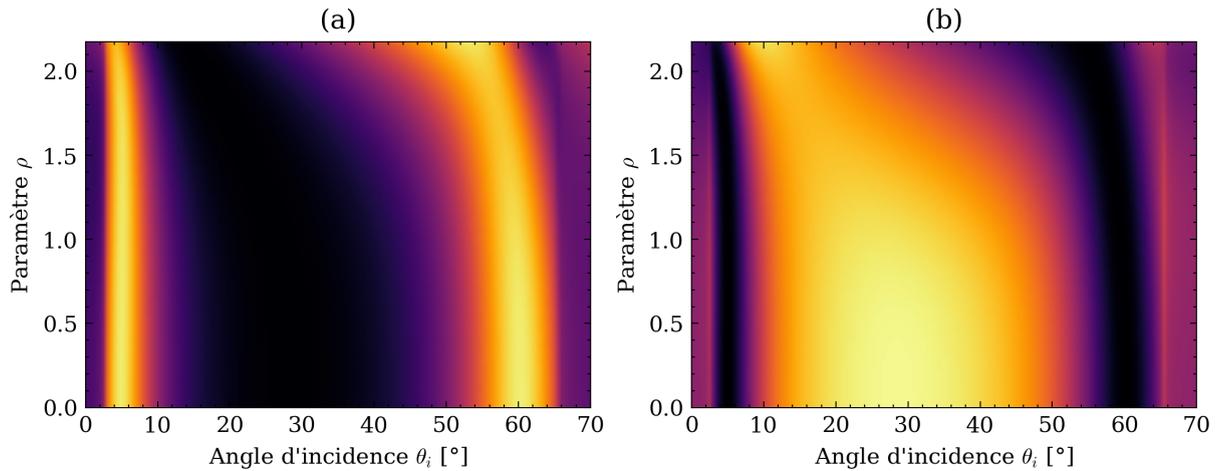


FIGURE 2.36 – Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier le coefficient de rugosité ρ de 0 à 2.2.

Ceci peut être vérifié en traçant sur la figure 2.37 la position des résonances et des points de croisement en fonction du paramètre de rugosité. Nous constatons alors que les points de croisement se déplacent plus fortement que les positions de résonance avec une variation beaucoup plus importante pour le second croisement que pour le premier. Ces variations sont grandes même pour une rugosité relativement faible, en effet pour une valeur du paramètre de régulation ρ de 1.75 (correspondant à une rugosité R_a de 1.55 nm très faible par rapport à la profondeur du réseau (282 nm, cf. tableau 2.1)) les variations angulaires des positions de croisement sont supérieures à 6°. Cela montre que la rugosité est un facteur d'importance lors de la fabrication de nos structures. Cette rugosité est difficile à diminuer vu nos méthodes de fabrication et de dépôt des couches métalliques et doit donc être prise en compte en amont lors du design de la structure cible au vu de l'application choisie.

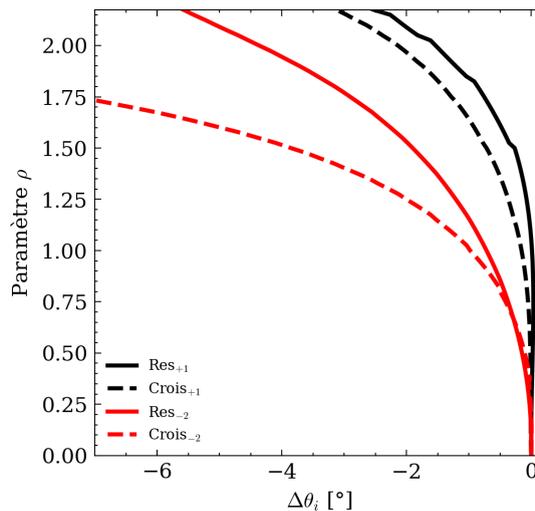


FIGURE 2.37 – Variation des positions angulaires des résonances plasmoniques et des points de croisement par un couplage par les ordres $m = +1$ (courbes noires) et $m = -2$ (courbes rouges) en utilisant les courbes de la figure 2.36 .

Nous constatons que la rugosité aura une importance considérable sur l’effet switch plasmonique, contrairement au cas d’une résonance plasmonique classique où l’effet de la rugosité sera moins critique [208-211], cette étude a été publiée [212] avec une interprétation sur l’effet de la rugosité sur les constantes de propagation des modes de plasmon et du couplage entre ceux-ci, qui est d’autant plus important que le réseau est profond.

2.3.4 Conclusion sur le switch optique

Nous avons présenté dans cette section le switch plasmonique. Cet effet est basé sur un couplage d’une onde lumineuse incidente par un réseau de diffraction métallique dans deux modes plasmons contra-directionnels. Ces interactions permettent d’obtenir un effet plasmonique présentant relativement peu de pertes et ceci même aux positions de résonance plasmoniques. La sensibilité de cet effet aux différents paramètres du réseau a ensuite été présentée et il a été montré une grande sensibilité de la réponse angulaire à la rugosité de la surface métallique du réseau ainsi qu’à sa forme. Nous allons maintenant présenter la structure qui a été optimisée avec les couches fonctionnelles afin d’exploiter cet effet aux points de croisement des courbes d’efficacité, sous ma forme d’un transducteur optique pour la détection de gaz.

2.3.5 Effet des différentes couches constituant la structure diffractive

Une fois le switch étudié avec un réseau métallique sans couche fonctionnelle, il faut étudier maintenant une structure avec une couche fonctionnelle adaptée à notre besoin. Plusieurs points sont à prendre en compte pour le design de celle-ci (figure 2.38).

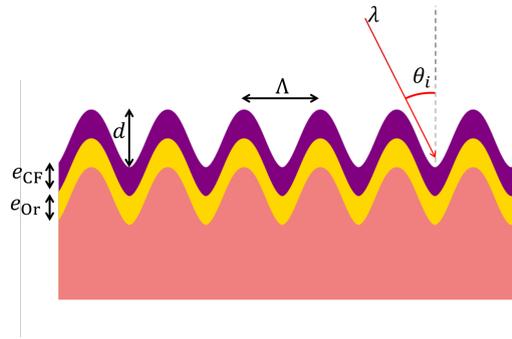


FIGURE 2.38 – Schéma présentant le réseau d'or surmonté d'une couche fonctionnelle conforme à la corrugation périodique de la surface.

Dans un premier temps, l'épaisseur des différentes couches à déposer doit être définie. La couche d'or doit avoir une épaisseur supérieure à 100 nm pour considérer celle-ci comme d'épaisseur infinie. En effet, en dessous de cette épaisseur (de peau) une partie de la lumière est transmise et l'effet plasmon sera moins efficace. De plus, la couche fonctionnelle va induire des pertes additionnelles et donc détériorer la réponse angulaire optique ; son épaisseur doit donc être optimisée. En effet, des mesures ellipsométriques (dont le principe sera expliqué à la section 3.6 du chapitre 3) ont été effectuées sur des couches de phtalocyanine de cuivre et d'indigo et ont permis de connaître leurs indices de réfraction complexes qui sont présentés en fonction de la longueur d'onde sur la figure 2.39. Le choix de la longueur d'onde de travail a donc été conditionné par ces mesures ellipsométriques effectuées sur des couches déposées selon le procédé qui sera utilisé et décrit dans le manuscrit (section 3.5 du chapitre 3). Nous constatons alors une zone où l'absorption de la couche (de phtalocyanine de cuivre ou d'indigo) est plus faible. Pour la phtalocyanine de cuivre, le minimum du coefficient d'extinction k se trouve proche de la longueur d'onde de 850 nm, qui correspond à une longueur d'onde disponible pour les diodes laser. Le travail de thèse s'intéressant principalement aux réponses optiques avec de la phtalocyanine de cuivre, c'est cette longueur d'onde qui sera aussi choisie pour l'indigo. En outre, le fait de travailler dans l'infrarouge permettra de filtrer en amont la lumière visible par des photodiodes adaptées. En outre, cette longueur d'onde est proche des longueurs d'onde où la sensibilité des photodiodes silicium est maximale. Cette longueur d'onde correspond au trait gris sur la figure 2.39 : pour la phtalocyanine cela correspond presque au minimum de la courbe (figure 2.39 (a)) et pour la couche d'indigo, il y a un peu d'absorption (figure 2.39 (b)) mais nous travaillerons tout de même avec cette longueur d'onde sur cette couche pour conserver le même dispositif de détection pour les différents gaz étudiés (NO_2 avec la couche de phtalocyanine de cuivre et O_3 avec la couche d'indigo). La figure 2.39 montre aussi la position spectrale du minimum d'absorption pour chaque matériau représentée par un trait bleu.

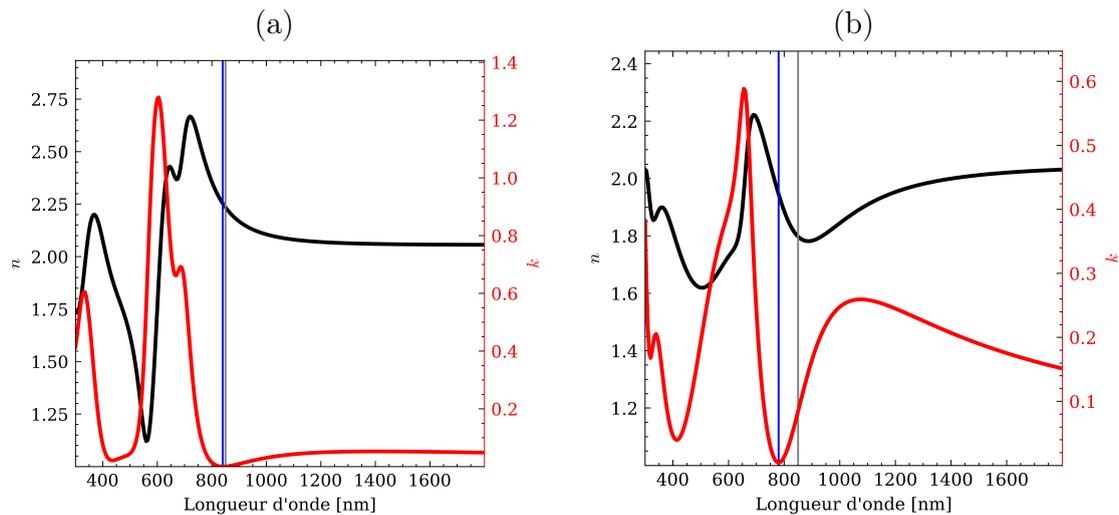


FIGURE 2.39 – Indices de réfraction complexes (partie réelle n en noire et imaginaire k en rouge) de (a) la phthalocyanine de cuivre et (b) l'indigo.

L'amplitude de la réponse angulaire du capteur va donc diminuer par rapport à celle de la figure 2.16 à cause de l'absorption des couches de phthalocyanine de cuivre et d'indigo. Le compromis à choisir est le suivant : il faut une épaisseur de la couche suffisante pour avoir un volume d'interaction grand pour le gaz à détecter et donc une meilleure sensibilité mais une épaisseur trop importante va "annihiler" le switch et ne plus permettre de mesure optique au point de fonctionnement (croisement des courbes d'efficacités de diffraction des ordres 0 et -1). Tenant compte des simulations et des connaissances des partenaires de l'Institut Pascal sur ces couches, l'épaisseur de 35 nm a été choisie pour notre modèle. Le choix pour l'épaisseur optimale (35 nm) est le résultat d'une étude complète qui a consisté à mesurer le switch optique pour différentes épaisseurs (non-détaillée ici).

Aussi, pour faciliter les mesures expérimentales, il a été choisi de travailler sur le second point de fonctionnement à 45° d'incidence, ce qui permet de faciliter le placement des éléments optiques malgré leur encombrement comme nous le verrons dans le chapitre 4.

2.3.6 Structure optimisée

En prenant en compte toutes les considérations précédentes et en fixant une rugosité de l'ordre de grandeur de celles mesurées au préalable sur des couches d'or (valeur de la rugosité R_a de l'ordre de 4 nm, chapitre 4), nous pouvons trouver une structure optimale pour notre application. L'optimisation s'est faite pas à pas, car le fait de passer par un outil de modélisation externe (le logiciel MC Grating) rend difficile une optimisation numérique globale multi-paramètres. Une fois l'optimisation effectuée, en modifiant la profondeur et la période du réseau, nous obtenons la structure dont les paramètres sont résumés dans le tableau 2.3 et représentés sur la figure 2.40.

Paramètre	Valeur
Milieu incident	Air
Longueur d'onde	850 nm
Profil du réseau	Sinus rugueux ($R_a \approx 4$ nm)
Période du réseau	850 nm
Profondeur du réseau	225 nm
Épaisseur d'or	120 nm
Permittivité de la couche fonctionnelle (CuPc)	$4.996 + 9.835 \times 10^{-4} j$
Épaisseur de la couche fonctionnelle (CuPc)	35 nm

TABLE 2.3 – Paramètres de la structure optimisée avec une phtalocyanine de cuivre (CuPc) déposée sur un réseau métallique (Or).

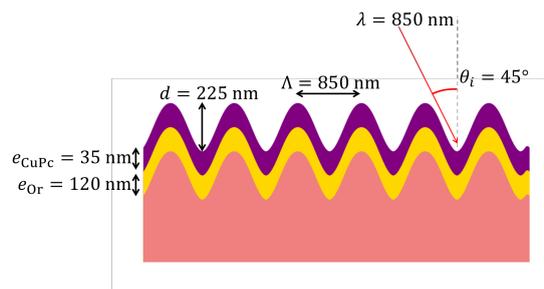


FIGURE 2.40 – Schéma présentant un réseau en résine surmonté d'une couche d'or et d'une couche fonctionnelle conformes à la corrugation périodique de la surface avec les valeurs d'épaisseur des couches.

Cette structure a été implémentée dans le logiciel de simulation et les efficacités des deux ordres de diffraction pour une polarisation TM sont décrites sur la figure 2.41. Nous constatons que le point de croisement des courbes après le maximum de l'ordre -1 (point de fonctionnement) se situe à environ 45° (pour cette même structure avec une couche d'or seule sans couche de phtalocyanine de cuivre ce point de fonctionnement se situe à environ 52°). De plus, l'amplitude de ces courbes d'efficacité est globalement plus faible que pour la courbe de switch précédemment montrée (par exemple la figure 2.16, ce qui correspond bien au fait que la couche de phtalocyanine de cuivre présente de l'absorption et que le switch est rapidement affecté par cette couche de 35 nm. Nous constatons que le point de croisement des courbes après le maximum de l'ordre -1 (point de fonctionnement) se situe à environ 45° (pour cette même structure avec une couche d'or seule sans couche de phtalocyanine de cuivre ce point de fonctionnement se situe à environ 52°). De plus, l'amplitude de ces courbes d'efficacité est globalement plus faible que pour la courbe de switch précédemment montrée (figure 2.16), ce qui correspond bien au fait que la couche de phtalocyanine de cuivre présente de l'absorption.

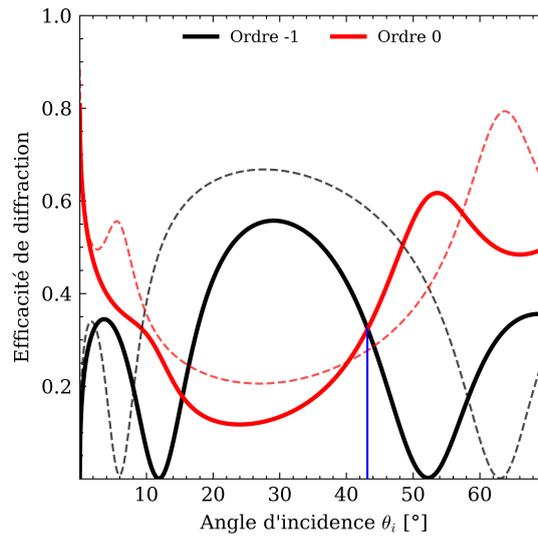


FIGURE 2.41 – Switch plasmonique pour le réseau d’or recouvert de 35 nm d’épaisseur de phtalocyanine de cuivre dont les paramètres sont donnés dans le tableau 2.3 avec en pointillés la réponse optique pour la structure d’or sans couche fonctionnelle.

Étonnamment, en utilisant la même structure et la même épaisseur de couche fonctionnelle, mais en remplaçant la phtalocyanine de cuivre par de l’indigo, nous obtenons une réponse optique quasi-similaire, montrée sur la figure 2.42. Ceci est un point important dans le développement de notre étude. En effet, un seul design de réseau pourra être utilisé pour les deux transducteurs (une seule période et une seule profondeur visée) indifféremment avec la phtalocyanine de cuivre ou l’indigo comme couche fonctionnelle.

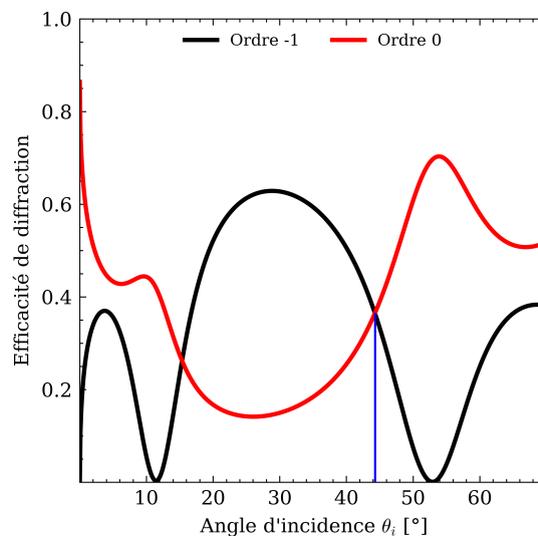


FIGURE 2.42 – Switch plasmonique pour le réseau d’or recouvert de 35 nm d’épaisseur d’indigo (avec les mêmes paramètres que ceux du tableau 2.3).

Nous rappelons ici que la simulation prend en compte un réseau, certes rugueux mais avec un profil de base sinusoïdal, ce qui sera difficile à obtenir avec nos méthodes de fabrication (chapitre 3) pour les réseaux utilisés dans les tests expérimentaux (chapitre 4). Le point de fonctionnement pour le capteur sera donc choisi à un angle d’incidence $\theta_i = 45^\circ$ pour les réseaux avec les couches fonctionnelles de phtalocyanine de cuivre ou d’indigo et les signaux des ordres 0 et -1 seront détectés pour cet angle d’incidence.

2.4 Traitement du signal

Dans les sections précédentes, le principe du switch optique exploitant des résonances plasmoniques a été décrit en détail. Il a mis en évidence sa simplicité de mise en œuvre lorsqu'on se place à un point de croisement des spectres angulaires. Une étude de tolérance a été menée pour identifier les paramètres critiques de ce transducteur optique, notamment concernant les paramètres du réseau de diffraction (profil et rugosité) ainsi que les conditions d'incidence.

Dans cette prochaine section, nous allons aborder la partie détection avec la tête optoélectronique associée à l'acquisition et le traitement du signal. En détail, nous allons étudier comment aborder le traitement du signal à partir des signaux acquis par les deux détecteurs qui réalisent la conversion de l'intensité optique des deux ordres diffractés en tension électrique. Le schéma ci-dessous (figure 2.43) illustre la mise en œuvre du capteur avec le transducteur optique, la source (diode laser collimatée) et les deux détecteurs.

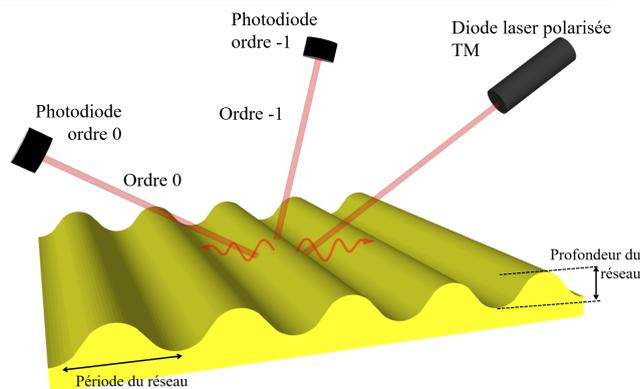


FIGURE 2.43 – Représentation de la mise en œuvre du capteur avec la source laser en polarisation TM et les deux détecteurs associés aux ordres diffractés 0 et -1.

Au niveau de l'acquisition et du traitement du signal, le signal optique est converti électriquement avec des photodiodes silicium et un montage transimpédance avant d'être converti en signal numérique et traité, comme illustré sur le synoptique de la figure 2.44.

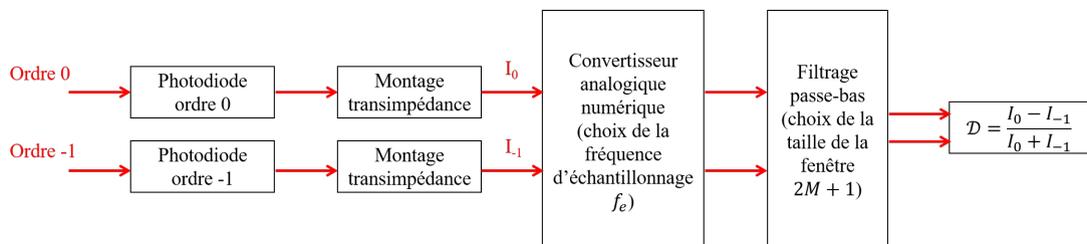


FIGURE 2.44 – Synoptique de la transformation, de l'acquisition et du traitement des signaux de mesures optiques.

2.4.1 Filtrage passe-bas et écart-type

Après avoir déterminé chaque paramètre de la structure optimisée (tableau 2.3) et fixé le point de fonctionnement à un angle d'incidence $\theta_i = 45^\circ$, les variations d'intensité de chaque ordre 0 et -1 sont enregistrées en fonction du temps. Chaque signal correspondant doit être filtré pour diminuer le bruit de mesure de chaque photodiode (filtrage des hautes fréquences).

Nous allons ici présenter le formalisme pour un filtrage passe-bas, en se basant sur le paradigme du filtrage numérique via un filtre de fonction de transfert \mathcal{H} comme présenté figure 2.45. Il est possible d'exprimer facilement la sortie en fonction de l'entrée du système. Pour une moyenne glissante centrée avec une taille de fenêtre de $2M + 1$ points la sortie $s\{k\}$ est reliée à l'entrée $e\{k\}$ par la formule :

$$s\{k\} = \hat{e}\{k\} = \frac{1}{2M + 1} \sum_{l=k-M}^{k+M} e\{l\} \quad (2.21)$$

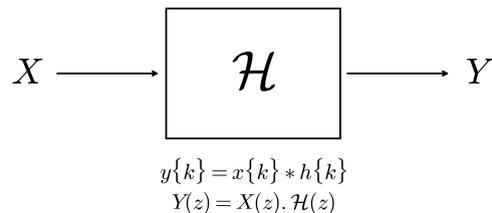


FIGURE 2.45 – Schéma d'un filtre linéaire de fonction de transfert \mathcal{H} ainsi que les formules reliant l'entrée et la sortie dans l'espace réel et dans l'espace \mathcal{Z} .

Il est possible de constater directement à partir de l'équation (2.21) que ce filtre est à réponse impulsionnelle finie (RIF) et donc que sa sortie sera stable contrairement aux filtres à réponse impulsionnelle infinie (RII) qui peuvent néanmoins présenter d'aussi bonnes caractéristiques avec moins de calculs. De plus, l'étape de construction des filtres RII n'est pas forcément triviale et ne ils seront pas étudiés dans ce travail.

En passant par la transformée en \mathcal{Z} [213], il est possible d'exprimer la fonction de transfert \mathcal{H} du filtre dans le domaine fréquentiel. Nous introduisons la fréquence normalisée $\nu = f/f_e$, permettant d'étudier un filtre sans devoir choisir en amont une fréquence d'échantillonnage (f_e). L'expression de cette fonction de transfert dans le domaine fréquentielle est donnée par l'équation suivante :

$$\mathcal{H}(\nu) = \frac{1}{2M + 1} \left(1 + 2 \sum_{l=1}^M \cos(2l\pi\nu) \right) \quad (2.22)$$

Cette formulation permet alors directement d'obtenir le module de la fonction de transfert. Ce module est présenté en dB sur la figure 2.46 pour différentes tailles de fenêtre du filtre. Il est aisé de constater qu'une taille de fenêtre de plus en plus grande permet d'obtenir un filtrage de plus en plus important.

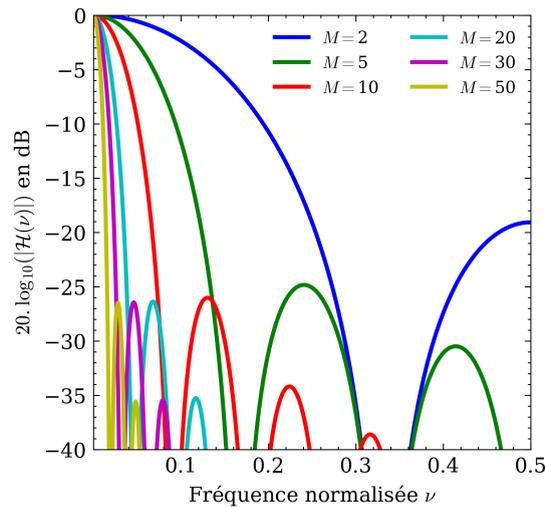


FIGURE 2.46 – Module de la fonction de transfert de la moyenne glissante pour différentes valeurs de nombre de points de la fenêtre en fonction de la fréquence normalisée.

Nous pouvons alors nous intéresser à la fréquence de coupure normalisée ν_c du filtre en fonction de la taille de la fenêtre. En effet, il est nécessaire de trouver un optimum entre la réduction du bruit et la taille de la fenêtre de la moyenne glissante. Néanmoins, une taille trop importante de la fenêtre de la moyenne glissante amènerait alors à filtrer aussi le signal portant l'information de mesure et donc à détériorer les performances du capteur. La définition utilisée ici de la fréquence de coupure est la plus usuelle, correspondant à la coupure à -3 dB (ou $1/\sqrt{2}$ en linéaire) du module de $\mathcal{H}(\nu)$. Le tracé de cette fréquence de coupure en fonction de la taille de la fenêtre de la moyenne glissante est donné sur la figure 2.47. Une analyse rapide de cette courbe montre que pour une petite taille de fenêtre donnée, la décroissance de la fréquence de coupure est rapide avant de ne plus trop bouger. Aussi, des fréquences de coupure très basses par rapport à la fréquence d'échantillonnage demandent une taille de fenêtre très importante. En effet, une fréquence de coupure correspondant à $1/1000^e$ de la fréquence d'échantillonnage demande une fenêtre d'environ 500 points.

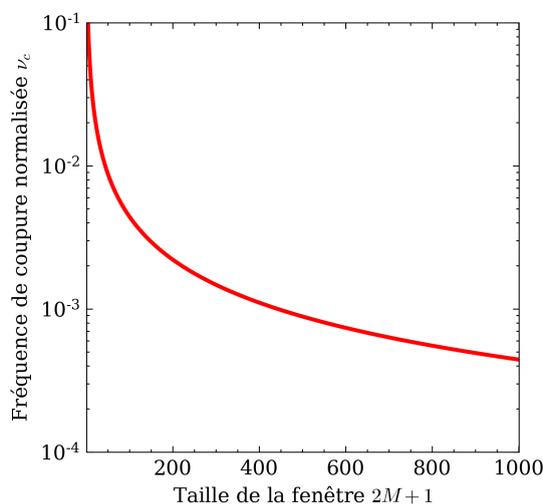


FIGURE 2.47 – Fréquence de coupure (en échelle logarithmique) du filtre de moyenne glissante de l'équation (2.21) en fonction de la taille de la fenêtre.

Pour une simplification et une rapidité des calculs numériques, l'implémentation du filtre moyenneur est réalisée à l'aide d'une bibliothèque existante, cela permet alors de profiter

de la puissance de codes optimisés pour la compilation. Notre choix s'est porté sur la fonction `uniform_filter_1D` de la bibliothèque python Scipy [214] de calcul numérique. Une fois le formalisme du filtrage présenté, nous pouvons voir son effet sur l'écart-type du signal de mesure, donc sur le bruit de mesure. L'étude du bruit est effectuée sur une zone ne présentant aucune variation de signal et donc l'écart-type doit refléter le bruit intrinsèque de la chaîne de mesure sans variation du mesurande. Un point toujours important lors de l'étude de l'écart-type est sa fiabilité. Nous pouvons considérer l'écart-type du signal, comme une incertitude de répétabilité et donc il faut exécuter un grand nombre de mesures puis étudier la convergence de l'écart-type. Nous devons alors choisir le filtrage qui enlève le plus de bruit possible sans pour autant détériorer la forme générale du signal tout en vérifiant par le calcul la convergence de l'écart-type en fonction du nombre de mesures effectuées.

Il est aussi possible de calculer la variance l'écart-type mesuré par la méthode des moments [215, 216] qui donne alors :

$$\text{Var}(\hat{\sigma}_{N_b}^2) = \frac{1}{N_b(N_b - 1)} \left(\frac{N_b - 1}{N_b} \left\{ \sum_{i=1}^{N_b} (s_i - \bar{s})^4 \right\} - (N_b - 3) (\sigma_{N_b}^2)^2 \right) \quad (2.23)$$

avec s_i les points de sortie du filtre et \bar{s} la valeur moyenne de l'ensemble $\{s_i\}$. Par la suite, dans les calculs d'estimation des caractéristiques de la structure optique, la taille de la fenêtre glissante sera fixée à 500 points, qui demande alors d'utiliser une fréquence d'échantillonnage f_e de l'ordre de 1 kHz.

2.4.2 Calcul de la sensibilité par régression

Une fois le bruit de la mesure connu pour chaque signal (les ordres diffractés 0 et -1 et donc celui de la différence normalisée), il ne manque plus que la connaissance de la sensibilité du capteur pour déterminer sa limite de détection. Pour cela, nous utilisons une zone monotone de la courbe de chaque signal (ordres 0 et -1 et surtout la différence normalisée) et utilisons une régression linéaire pour évaluer quantitativement la sensibilité.

Pour le formalisme de la régression linéaire nous utilisons une minimisation des moindres carrés. Considérons que les N_r couples de données (x_i, y_i) donnent N_r points suivant une droite avec du bruit :

$$y_i = a x_i + b + \epsilon_i \quad (2.24)$$

Le modèle considère ici le bruit ϵ_i indépendant, de moyenne nulle et de variance identique pour chaque échantillon. La minimisation des moindres carrés cherche à minimiser une erreur χ^2 définie par :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N_r} (y_i - (a x_i + b))^2 = \sum_{i=1}^{N_r} \epsilon_i^2 \quad (2.25)$$

La solution du problème est alors la recherche du couple de paramètres (a, b) permettant d'avoir une erreur la plus faible possible. L'avantage de ce modèle linéaire est de n'avoir qu'un minimum global sans aucun minima local, et il permet de rechercher analytiquement l'unique point pour lequel les dérivées partielles $\partial\chi^2/\partial a$ et $\partial\chi^2/\partial b$ s'annulent. La résolution de ce système donne alors les formules suivantes pour les paramètres \hat{a} et \hat{b} estimés :

$$\begin{cases} \hat{a} = \frac{N_r \sum_{i=1}^{N_r} x_i y_i - \sum_{i=1}^{N_r} x_i \sum_{i=1}^{N_r} y_i}{N_r \sum_{i=1}^{N_r} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{N_r} x_i \right)^2} \\ \hat{b} = \bar{y} - \hat{a} \bar{x} \end{cases} \quad (2.26)$$

avec \bar{y} et \bar{x} correspondant aux valeurs moyennes des ensembles $\{y_i\}$ et $\{x_i\}$ respectivement. Ces équations du système (2.26) dérivent directement de la minimisation de l'erreur χ^2 mais une autre expression plus succincte est souvent préférée pour l'estimateur du coefficient directeur \hat{a} , en introduisant les variables aléatoires X et Y associées respectivement aux données $\{x_i\}$ et $\{y_i\}$:

$$\hat{a} = \frac{\text{Cov}(X, Y)}{\text{Var}(X)} \quad (2.27)$$

Avec $\text{Cov}(X, Y)$ la covariance entre les données x_i et y_i et $\text{Var}(X)$ la variance de l'ensemble des points $\{x_i\}$.

La qualité de la régression, qualifiée par la correspondance des données expérimentales au modèle linéaire, peut être exprimée par l'erreur minimale finale χ^2 mais cette valeur dépend de l'amplitude des données d'entrée et il est préférable d'utiliser une quantité plus générale, le coefficient de régression défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N_r} (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{N_r} (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.28)$$

avec $\hat{y}_i = \hat{a}x_i + \hat{b}$ la valeur estimée par le modèle. Ce coefficient R^2 compare le modèle estimé aux valeurs expérimentales. Si les points ne suivent pas du tout le modèle, la limite de R^2 est de 0 et si les points suivent parfaitement le modèle, le coefficient de régression R^2 prend la valeur de 1.

Une fois les paramètres \hat{a} et \hat{b} du modèle trouvés et la qualité de celui-ci évalué il faut se rappeler que la sensibilité n'est connue que par estimation. En effet, l'erreur n_i sur les données par rapport au modèle fait que l'estimateur est entaché d'une incertitude qu'il faut évaluer pour une meilleure connaissance de la sensibilité. Considérons alors la variance estimée $\hat{\sigma}_\epsilon^2$ de l'erreur de l'ensemble $\{\epsilon_i\}$, l'expression de sa valeur non-biaisée est alors donnée par :

$$\hat{\sigma}_\epsilon^2 = \frac{1}{N_r - 2} \sum_{i=1}^{N_r} (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (2.29)$$

Cette quantité $\hat{\sigma}_\epsilon^2$ nous permet alors de calculer la variance de l'estimateur du coefficient directeur \hat{a} , qui s'exprime comme [217] :

$$\text{Var}(\hat{a}) = \frac{\hat{\sigma}_\epsilon}{\sum_{i=1}^{N_r} (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.30)$$

Le choix de la quantité à placer sur l'axe des abscisses peut être décisif sur l'incertitude finale de la pente (et donc de la sensibilité). C'est un jeu entre le fait d'avoir une variance suffisamment faible sur l'axe des ordonnées (donc un estimateur de la variance des erreurs faibles) et des données suffisamment dispersées autour de la moyenne. Si nous pouvons avoir l'estimation de l'incertitude du mesurande et de la grandeur de sortie (par l'étude de l'incertitude des signaux via la méthode présentée dans le paragraphe précédent) la considération de la dispersion des valeurs est plus complexe. De plus, le cas présenté ici de régression linéaire utilisé sur nos données a été le plus simple. Des généralisations sont possibles avec l'utilisation de tests statistiques plus puissants [217-220] utilisant le fait que l'incertitude existe sur la grandeur de l'axe des abscisses ainsi que sur celle de l'axe

des ordonnées menant à la régression linéaire pondérée. Cela est hors du spectre de cette étude et nous allons lui préférer une comparaison entre le choix de mettre le mesurande ou la grandeur de sortie sur l'axe des abscisses.

Si l'axe des abscisses porte le mesurande alors le coefficient directeur correspondra directement à la sensibilité du capteur. Sinon, la sensibilité sera l'inverse de cette pente et sa variance sera donnée par la loi de propagation des incertitudes dont le développement nous donne directement :

$$\text{Var}(\mathcal{S}) = \frac{\text{Var}(\hat{a})}{\hat{a}^4} \quad (2.31)$$

Nous aurons donc à comparer le résultat des équations (2.30) (qualifiée par la suite de méthode directe) et (2.31) (qualifiée par la suite de méthode indirecte) et prendre la solution qui donne la plus faible incertitude à la sensibilité.

Tout comme précédemment, si la théorie permet d'expliquer la méthode et de comprendre les choix faits, nous ne l'avons pas codé directement. En effet, le grand nombre de points utilisés (parfois plus de 20000 points en fonction de la fréquence d'échantillonnage et de la plage temporelle considérée) rend une implémentation très longue en calcul et nous lui avons préféré une implémentation optimisée. Ici la bibliothèque utilisée est toujours une bibliothèque python, Scikit-learn [221] via son module `LinearRegression` qui met en œuvre les développements mathématiques précédemment décrits.

2.4.3 Calcul de la limite de détection

Au-delà de la sensibilité, la qualité d'un capteur se caractérise aussi par sa limite de détection. Pour obtenir la limite de détection d'un signal en connaissant le bruit de mesure de celui-ci, il suffit de prendre comme valeur le triple de ce bruit. Cette valeur vient de l'hypothèse d'une distribution Gaussienne du bruit, présentant alors 99% des valeurs dans un intervalle de plus ou moins 3 écart-types autour de la moyenne. L'écart type sur le mesurande n'est pas connu dans le dispositif présenté, nous utilisons alors le bruit de mesure du signal de sortie σ_N associé à la sensibilité expérimentale du capteur \mathcal{S} déterminer la limite de détection :

$$\text{LOD} = \frac{3\sigma_N}{\mathcal{S}} \quad (2.32)$$

L'incertitude portée par les deux quantités décrivant la limite de détection va induire une incertitude aussi sur la limite de détection. En utilisant la loi de propagation des incertitudes et simplifiant les expressions, l'incertitude sur la limite de détection peut s'écrire :

$$\sigma_{\text{LOD}} = \frac{3}{\mathcal{S}} \sqrt{\text{Var}(\sigma_N) + \frac{\sigma_N^2}{\mathcal{S}^2} \text{Var}(\mathcal{S})} \quad (2.33)$$

Pour exemple, considérons un bruit sur le signal de mesure $\sigma_N = 10^{-3}$, une sensibilité $\mathcal{S} = 10$ et des écart-types associés à ces deux grandeurs d'un centième de la valeur de celles-ci. L'incertitude relative de la limite de détection (l'écart-type de celle-ci divisée par sa valeur) est d'environ 1%. Ceci montre que l'incertitude relative de la limite de détection est du même ordre de grandeur que celles du signal de mesure et de la sensibilité.

2.4.4 Différence et différence normalisée

La mesure au point de fonctionnement (section 2.3.6 de ce chapitre) est obtenue par l'évaluation séparée des intensités lumineuses diffractées par les ordres -1 et 0. Dans la section 1.6.1 du chapitre 1, nous avons présenté le dispositif utilisant le switch plasmonique

comme un capteur différentiel entre les intensités diffractées par les ordres 0 et -1. Nous avons maintenant à faire le choix du signal de mesure : prendre la différence entre les deux signaux diffractés ou la différence divisée par la somme de ces signaux, que nous appelons différence normalisée. La différence simple $\mathcal{D}_s(t)$ s'exprime par l'équation (2.34) et la différence normalisée $\mathcal{D}(t)$ par l'équation (2.35), avec $I_0(t)$ et $I_{-1}(t)$ les intensités lumineuses des ordres 0 et -1 diffractés par la structure au point de fonctionnement.

$$\mathcal{D}_s(t) = I_0(t) - I_{-1}(t) \quad (2.34)$$

$$\mathcal{D}(t) = \frac{I_0(t) - I_{-1}(t)}{I_0(t) + I_{-1}(t)} \quad (2.35)$$

Si la différence simple peut sembler a priori suffire, elle n'est au final pas adaptée à la mesure différentielle de notre dispositif. En effet, cette quantité est dépendante de l'intensité I_l de la source lumineuse (même si elle permet de s'affranchir de ses variations d'intensité au cours de la mesure). Cela induit que la sensibilité calculée à partir des données expérimentales est dépendante de l'intensité de la source lumineuse et donc rend difficile la comparaison avec d'autres mesures. La différence normalisée permet de s'affranchir totalement de l'intensité de la source lumineuse, elle est donc adaptée à notre méthode de mesure. C'est donc, dans la suite de cette thèse, la différence normalisée qui sera le signal de mesure optique. Nous pouvons aussi étudier l'incertitude de mesure $u_{\mathcal{D}}$ de la différence normalisée de façon théorique en fonction des incertitudes des signaux de mesures de l'ordre 0 (u_0), de l'ordre -1 (u_{-1}) et de la covariance des deux signaux ($u_{0,-1}$). Il faut aussi introduire le signal associé à l'intensité lumineuse du laser I_l et l'efficacité de diffraction η au point de fonctionnement : lors d'une mesure au point de fonctionnement, l'efficacité de diffraction initiale ($t = 0$) est la même pour l'ordre 0 et l'ordre -1. Ces notations et l'application de la loi de propagation des incertitudes [213] à l'équation (2.35) nous amène à écrire l'incertitude de mesure de la différence normalisée comme :

$$u_{\mathcal{D}} = \frac{\sqrt{u_0^2 + u_{-1}^2 - 2u_{0,-1}}}{2I_l\eta} \quad (2.36)$$

2.4.5 Limite de détection théorique

Après les éléments métrologiques et le traitement exposés nous allons présenter une courte étude des limites théoriques du capteur. La simulation électromagnétique va permettre d'évaluer la sensibilité à une variation d'indice de la couche fonctionnelle puis une estimation du bruit électronique donnera accès à l'ordre de grandeur de la limite de détection atteignable. La variation d'indice de la couche fonctionnelle provoquée par un changement de concentration en gaz n'étant pas connue et non traitée dans la littérature, nous ne nous intéresserons ici qu'à une variation de l'indice du milieu incident, qui sera ici considéré comme de l'air (indice de réfraction initial égal à 1).

2.4.5.1 Limite optique

Pour déterminer la limite théorique de notre structure d'un point de vue purement optique, nous allons étudier la sensibilité de la différence normalisée à une variation d'indice de réfraction du milieu incident en considérant que l'indice de la couche fonctionnelle n'est pas modifié. Nous allons donc modéliser la réponse optique pour différentes variations d'indice et en déduire la sensibilité en considérant la structure de la figure 2.40 du capteur avec la détection optique présentée sur la figure 2.43. La figure 2.48 montre la différence normalisée calculée à l'aide du logiciel de simulation MC Grating au point angulaire

de fonctionnement (à 45°) en faisant varier l'indice de réfraction du milieu incident. La tendance de cette fonction de transfert à suivre une droite (coefficient de régression $1 - R^2 \approx 10^{-5}$) montre donc la réponse linéaire théorique de notre capteur optique et valide l'utilisation de l'effet switch pour un capteur de variation d'indice à l'interface métal/air. La sensibilité d'environ 9.35 RIU^{-1} , calculée par régression est difficile à confronter à d'autres résultats bibliographiques pour le moment, étant basée sur une grandeur (la différence normalisée des intensités des ordres diffractés -1 et 0) absente de la littérature. Cette sensibilité est celle pour une structure optique donnée, elle sera différente pour chaque configuration optique fabriquée.

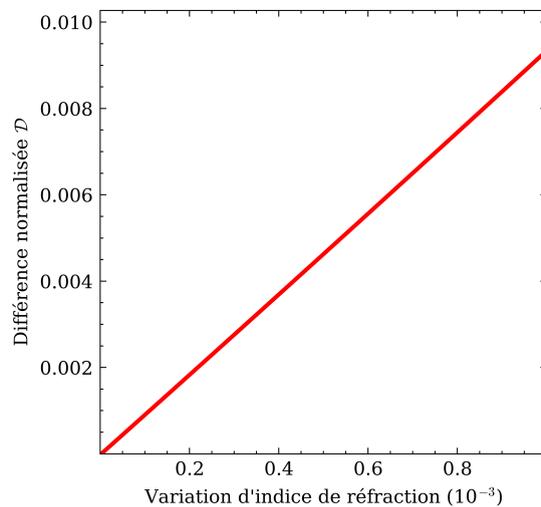


FIGURE 2.48 – Différence normalisée en fonction de la variation d'indice optique du milieu incident permettant d'estimer la sensibilité à environ 9.35 RIU^{-1} .

2.4.5.2 Limite électronique

La limite de détection est aussi dépendante des caractéristiques de l'électronique de la chaîne de mesure (figure 2.44) : la source laser, ainsi que la mesure par les photodiodes de la tension associée à chacun des ordres diffractés. Il faut alors estimer le bruit du signal de différence normalisée des intensités des ordres diffractés. Nous allons examiner l'effet du filtrage (section 2.4.1 de ce chapitre) sur l'incertitude des signaux des ordres 0 et -1 et utiliser l'équation (2.36) qui donne l'incertitude de mesure de la différence normalisée (le signal de mesure) en fonction des incertitudes des ordres diffractés.

Pour simplifier, nous considérons que les signaux des ordres 0 et -1 ne présentent pas de corrélation dans leur bruit ($u_{0,-1} = 0$ dans l'équation (2.36)). Le bruit de mesure des signaux (sans filtrage) est évalué à environ 5 mV pour chaque ordre diffracté en prenant en compte les photodiodes de mesure des signaux lumineux et le système d'acquisition de la mesure de tension électrique utilisés dans ce travail de thèse. Une fois cette incertitude fixée, nous pouvons appliquer l'effet du filtrage à ces signaux pour diminuer le bruit de ceux-ci. Un filtrage avec 500 points permet d'avoir une division du bruit par un facteur $\sqrt{500}$ en théorie, ce qui donne une incertitude de mesure sur les signaux diffractés de $u_0 = u_{-1} \approx 0.22 \text{ mV}$.

L'équation (2.36) demande aussi la connaissance de l'efficacité de diffraction au point de fonctionnement η et l'intensité du laser I_l au début de la mesure. L'efficacité de diffraction peut être obtenue par lecture directe sur les courbes d'efficacité de diffraction de la figure 2.41 (pour la phtalocyanine de cuivre) qui donne $\eta = 0.32$. Pour l'intensité du laser elle n'est pas mesurée directement par le dispositif de mesure mais peut être estimée. En effet, les dispositifs de mesures de tension utilisés sont limités à une valeur maximale de 10 V.

En considérant alors que les signaux des ordres diffractés 0 et -1 sont mesurés à cette valeur maximale de 10 V, l'intensité du laser convertie en tension est donc $I_l = 32$ V par calcul direct de l'efficacité de diffraction.

En prenant ces valeurs pour les différentes quantités de l'équation (2.36), nous calculons une incertitude de 1.5×10^{-5} pour le signal de la différence normalisée.

2.4.5.3 Limite de détection en indice de réfraction

Une fois la sensibilité en indice de réfraction et l'incertitude de la différence normalisée évaluées, nous pouvons appliquer directement la formule (2.33) pour trouver la limite de détection théorique en variation d'indice optique de l'ordre de 5×10^{-6} RIU. Ces premiers résultats théoriques sont plutôt encourageants et seront à confronter aux résultats expérimentaux.

2.5 Synthèse des performances attendues de la structure optimisée

Nous allons, avant de conclure ce chapitre, résumer ici les paramètres de la structure choisie ainsi que les résultats de la réponse angulaire par modélisation et la limite de détection théorique. Le tableau 2.4 reprend donc les éléments du tableau 2.3 de la structure optimisée et les résultats précédent concernant les performances attendues. La figure 2.49 reproduit la structure optimisée avec les valeurs des différents paramètres. La réponse angulaire de la structure, modélisée avec MC Grating, est présentée sur la figure 2.41 pour une couche fonctionnelle de phtalocyanine de cuivre et sur la figure 2.42 pour une couche d'indigo déposée sur la couche d'or.

Paramètre	Valeur
Longueur d'onde	850 nm
Profil du réseau	Sinus rugueux ($R_a \approx 4$ nm)
Période du réseau	850 nm
Profondeur du réseau	225 nm
Épaisseur d'or	120 nm
Épaisseur de la couche fonctionnelle	35 nm
Point de fonctionnement	$\approx 45^\circ$
Taille de la fenêtre de filtrage	500 points
Fréquence d'échantillonnage	≈ 1 kHz
Plage de mesure	$[0 \dots 10^{-3}]$ RIU
Sensibilité estimée	9.35 RIU $^{-1}$
Incertitude différence normalisée estimée	1.5×10^{-5}
Limite de détection estimée	$\approx 5 \times 10^{-6}$ RIU

TABLE 2.4 – Paramètres de la structure choisie et résultats attendus.

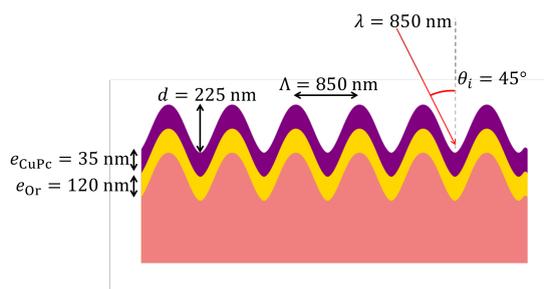


FIGURE 2.49 – Schéma présentant la structure optimisée avec les valeurs des paramètres données.

2.6 Conclusion

Ce chapitre a décrit de manière théorique le fonctionnement de ce capteur qui met en œuvre une transduction plasmonique à partir de deux ordres diffractés d'un réseau de diffraction métallique. Il a permis d'adresser les différents paramètres et leur influence sur la réponse globale du capteur à une variation de mesurande (ici une variation d'indice à l'interface métal/air).

Ainsi, ce chapitre 2 a permis d'établir les différents paramètres optimaux du transducteur optique et la configuration du capteur : période, profondeur du réseau, longueur d'onde de fonctionnement et angle d'incidence, épaisseur des couches fonctionnelles.

Nous avons également présenté les traitements des signaux que nous allons effectuer sur la différence normalisée obtenue à partir de la mesure des intensités des ordres de diffraction réfléchis 0 et -1. L'étude systématique de la réponse optique en fonction de ces paramètres amène à la détermination théorique de la sensibilité et de la limite de détection théorique du capteur.

La structure est donc entièrement définie et peut être ainsi réalisée comme cela est présenté dans le chapitre 3 suivant.

Chapitre 3

Fabrication et caractérisation des structures diffractives

Sommaire

3.1	Introduction	116
3.2	Description du processus de fabrication du transducteur optique	116
3.3	Fabrication des réseaux "<i>master</i>" (1^{ière} étape)	117
3.3.1	Préparation des substrats	117
3.3.2	Méthode de dépôt de la résine	118
3.3.3	Caractéristiques des résines	120
3.3.4	Photolithographie	121
3.3.5	Traitement post-insolation	126
3.4	Fabrication des répliques (2^{ième} étape)	126
3.5	Dépôt des couches sur le réseau répliqué (3^{ième} étape)	128
3.6	Mesures ellipsométriques des indices des couches fonctionnelles	129
3.7	Mesure de la période du réseau par Littrow	130
3.8	Caractérisation AFM des réseaux	131
3.8.1	Mesure de profondeur	131
3.8.2	Mesure de forme	133
3.8.3	Mesure de rugosité	134
3.9	Conclusion	134

3.1 Introduction

Après la présentation du principe du capteur et la détermination des paramètres de la structure diffractive optimisée (le transducteur optique) dans le précédent chapitre, la fabrication de celle-ci est décrite ici. L'élément clé pour le capteur plasmonique de contrôle de la qualité de l'air est le transducteur. Sa fabrication nécessite de nombreuses étapes toutes liées les unes aux autres. L'objectif à l'échelle industrielle est de pouvoir le fabriquer d'une manière proche de celle d'une chaîne de fabrication, en termes de volume et surtout de répétabilité de ses caractéristiques. Ce chapitre 3 décrit donc ces différentes étapes de la fabrication : du master, des répliques et enfin le dépôt des différentes couches (métalliques et fonctionnelles). Les caractérisations des échantillons sont effectuées à chaque étape de fabrication.

3.2 Description du processus de fabrication du transducteur optique

La plus grande difficulté pour obtenir une bonne répétabilité des transducteurs est la fabrication de la structure diffractive. Pour atteindre cet objectif, il faut travailler avec des techniques de réplication via des moules, cela permet à la fois de résoudre la problématique de répétabilité et celle du potentiel de fabrication en grande série. Il faut en premier lieu fabriquer, via l'écriture directe par photolithographie interférentielle, des réseaux unidimensionnels en résine photosensible, appelés "*masters*" (1^{ière} étape). Ceux-ci vont permettre la production de moules qui vont servir au processus de réplication (2^{ième} étape). Une perte de profondeur apparaît lors de l'étape de réplication et va donc imposer la fabrication de masters initialement plus profonds que les structures finales voulues (la structure optimisée a été définie en section 2.3.6). Ces répliques, réalisées en un matériau bien plus robuste que les résines photosensibles utilisées pour les masters, vont ensuite être recouvertes de différentes couches pour fonctionnaliser la structure diffractive suivant l'application voulue (3^{ième} étape). Dans un premier temps, une couche d'accroche de chrome de quelques nanomètres est déposée avant un dépôt d'or beaucoup plus épais. Ce dépôt d'or va supporter le plasmon et permettre l'effet de la bascule énergétique recherché. Ces réseaux, métalliques, vont alors être recouverts d'une fine couche de matériaux fonctionnels, sensibles aux gaz visés dans cette étude.

Dans le projet ANR CAPTAIN, le laboratoire Hubert Curien est responsable de la fabrication de la structure initiale en résine photosensible, détaillée en section 3.3. Ce réseau de diffraction est ensuite transmis à l'entreprise Silsef pour la fabrication de nombreuses répliques, brièvement présentée en section 3.4. Celles-ci transitent alors par l'Institut Pascal qui va réaliser le dépôt des couches métalliques ainsi que celui des couches fonctionnelles, expliqué en section 3.5. Toute la caractérisation (optique et microscopique) des échantillons s'effectue à chaque étape de fabrication à l'aide d'un banc de mesure de Littrow et par AFM (Atomic Force Microscopy) sous la responsabilité du laboratoire Hubert Curien. De plus, des mesures ellipsométriques sont effectuées en amont sur les couches fonctionnelles nécessaires à la modélisation de la réponse du transducteur. Toutes ces étapes sont résumées dans l'organigramme sur la figure 3.1 où les liens entre les étapes et les envois à chaque partenaire sont montrés.

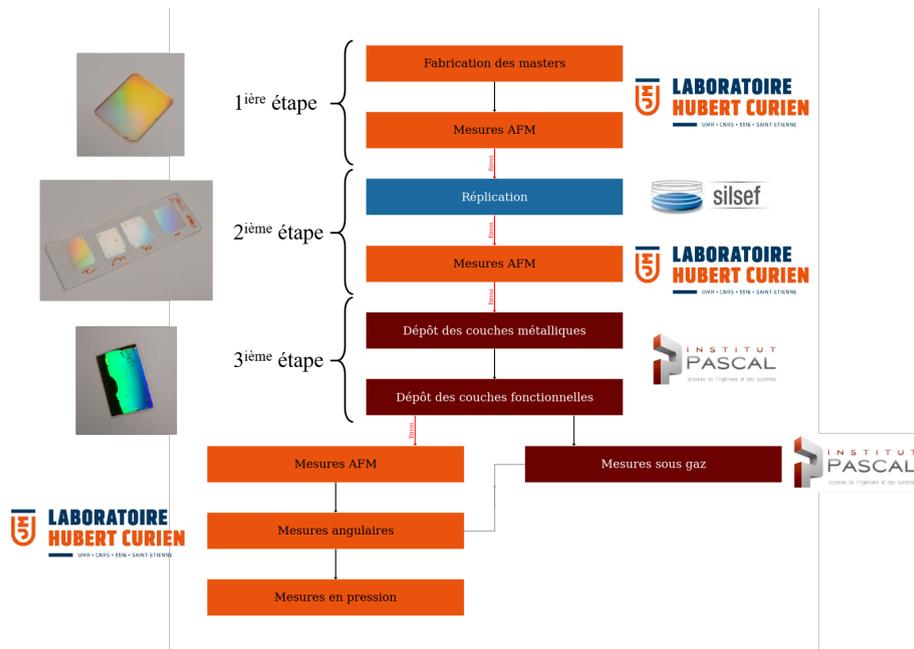


FIGURE 3.1 – Organigramme des étapes de fabrication avec le rôle de chacun des partenaires (orange : Laboratoire Hubert Curien, bleu : Silsef, pourpre : Institut Pascal).

Les différentes étapes de fabrication et de caractérisation des structures diffractives à chaque stade sont décrites plus en détails dans les paragraphes suivants.

3.3 Fabrication des réseaux "*master*" (1^{ère} étape)

La fabrication des réseaux en résine photosensible (ci-après dénommés "*masters*") est la première étape fondamentale de la fabrication des transducteurs. En effet, la qualité initiale des masters va impacter l'ensemble des étapes suivantes de fabrication et donc la conformité des structures finales aux structures optimisées en simulation. Tout d'abord, afin de satisfaire cet objectif de qualité, un nettoyage rigoureux des surfaces de dépôt est nécessaire pour enlever toutes les possibles impuretés qui altéreraient l'uniformité des couches déposées. La seconde étape de préparation est ensuite le dépôt de la résine photosensible qui va permettre de créer le réseau de diffraction avec l'étape de lithographie interférentielle. Toutes les étapes de fabrication des réseaux en résine, de la phase de nettoyage à la phase de développement et de caractérisation AFM et mesure de la période sous Littrow sont réalisées en salle blanche de classe 1000 (température et hygrométrie contrôlées) avec port de blouse intégrale pour les expérimentateurs et sous lumière inactive pour les résines.

3.3.1 Préparation des substrats

Cette première phase de nettoyage, pouvant paraître optionnelle au premier abord, est en réalité fondamentale pour l'obtention de structures diffractives conformes à ce qui est souhaité. En effet, il ne faut pas oublier que les formes à obtenir ont des dimensions de l'ordre de la centaine de nanomètres, et à ces échelles, la moindre poussière ou la moindre particule parasite sur la surface peut avoir des conséquences désastreuses sur la qualité finale des échantillons. De plus, les processus mis en jeu pour la synthèse de nos structures diffractives sont de nature physico-chimique, il faut s'assurer de n'avoir aucune pollution chimique des surfaces en amont du processus de dépôt.

3.3. FABRICATION DES RÉSEAUX "MASTER" (1^{IÈRE} ÉTAPE)

Ce nettoyage, depuis longtemps pratiqué au laboratoire Hubert Curien, adapté à tous types de substrats, s'effectue en plusieurs étapes. Au préalable, les échantillons sont nettoyés grossièrement avec un chiffon à l'acétone. Dans un second temps les substrats vont être positionnés sur des porte-échantillons pour effectuer plusieurs bains dans la "Wet-bench" présentée sur la photographie de la figure 3.2.

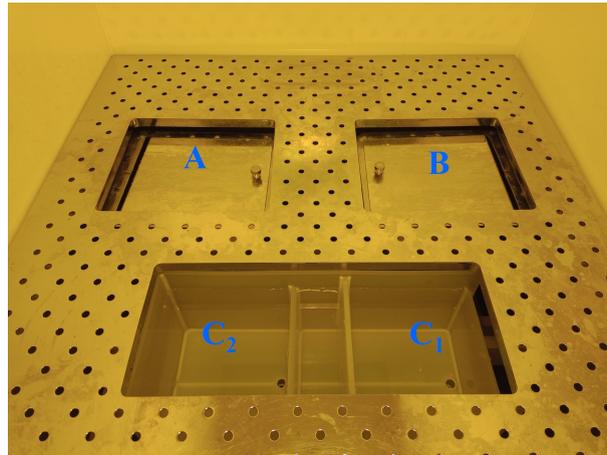


FIGURE 3.2 – Photographie de la "Wet-bench" utilisée en salle blanche au laboratoire pour effectuer le nettoyage des échantillons : **A** est le bain d'acétone sous ultrasons, **B** le bain d'éthanol sous ultrasons, **C₁** les bains d'eau déminéralisée.

Les échantillons sont d'abord placés dans un bain d'acétone et sont soumis à des ultrasons pendant une durée de 10 minutes. Le même traitement est ensuite effectué dans un bain d'éthanol avec la même durée que pour le bain précédent. Par la suite, les échantillons sont placés dans deux bains d'eau déminéralisée pendant 5 minutes chacun (sans ultrasons). Ces bains d'eau sont mis en cascade et sont en constant remplissage pour renouveler de façon continue l'eau de nettoyage. Le porte échantillon est sorti du dernier bain d'eau et est mis à reposer quelques minutes pour évacuer la majorité de l'eau par écoulement. Les substrats sont alors pris individuellement avec une pince, l'eau restante est évacuée avec un pistolet à azote gazeuse et les échantillons secs sont déposés sur un chiffon propre. La suite consiste alors en un dépôt de résine photosensible juste après cette étape pour éviter toute pollution par des poussières sur la surface ou toute autre contamination physico-chimique.

3.3.2 Méthode de dépôt de la résine

La méthode utilisée au laboratoire Hubert Curien pour déposer la résine photosensible sur les substrats est la méthode du *spin coating*, le "*spin coating*" (ou l'enduction centrifuge) est réalisée par tournette ("*spin coater*"). Il existe aussi la méthode du *dip coating*, consistant à tremper le substrat dans une cuve contenant la résine à déposer et à faire remonter à vitesse contrôlée le substrat. L'inconvénient de la méthode de *dip coating* contrairement à celle de *spin coating* est le dépôt de la résine sur les deux faces, qui oblige à effectuer un nouveau nettoyage de l'une d'elles. C'est pourquoi la méthode du *spin coating*, présentée schématiquement sur la figure 3.3, est choisie dans ce travail de thèse.

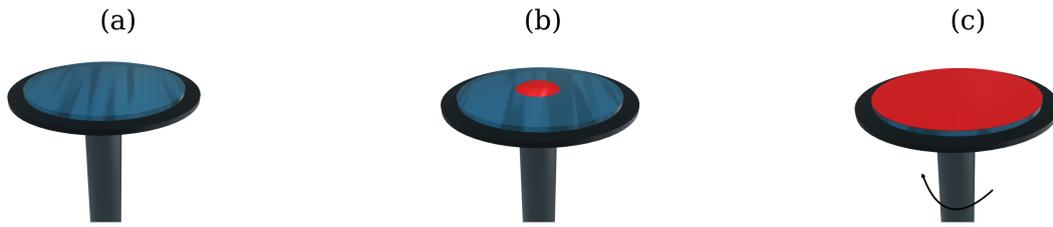


FIGURE 3.3 – Description des différentes étapes du spin coating. (a) Mise en place du substrat nettoyé sur le support et création du vide, (b) dépôt de la résine au centre de l'échantillon et (c) étalement de la résine en une couche uniforme par rotation à haute vitesse de l'échantillon.

En réalité, l'étape (c) présentée en figure 3.3 comme un simple étalement est séparée elle même en deux phases successives [222], décrites ci-dessous :

- Une rotation "*basse vitesse*" de courte durée permettant l'étalement de la résine en une couche uniforme via la force centrifuge,
- Une accélération jusqu'à une haute vitesse de rotation pendant plus longtemps permettant l'évaporation du solvant de la résine.

Cette seconde phase est essentielle pour permettre à la couche de disposer d'un minimum de tenue mécanique sur le substrat. En effet, sans celle-ci, la résine resterait liquide à cause d'une relative faible viscosité et coulerait. Le spin coater utilisé au laboratoire est présenté sur la droite de la photographie sur la figure 3.4 avec en son centre le support. La cloche au bout d'un bras articulé permet la bonne évacuation du solvant lors de l'évaporation de celui-ci au moyen une aspiration constante. Après le dépôt par spin coating le substrat est placé pendant 1.5 minute sur une plaque chauffante (à gauche de la photographie) à une température de 90 °C pour stabiliser la résine. Le tableau 3.1 regroupe les paramètres utilisés lors du dépôt de la résine avec le spin coater.

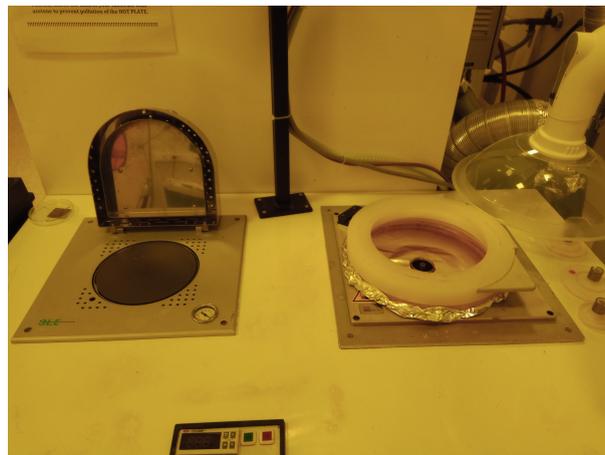


FIGURE 3.4 – Photographie du spin coater (à droite) pour le dépôt des résines photosensibles, à sa gauche se trouve la plaque chauffante utilisée pour le recuit des couches déposées (rpm : rotations par minute).

Phase	Durée (s)	Accélération (rpm/s)	Vitesse de rotation (rpm)
I	10	1000	3000
II	50	1000	5000

TABLE 3.1 – Paramètres de spin coating utilisés pour le dépôt de la résine.

3.3.3 Caractéristiques des résines

Nous allons présenter rapidement les principales caractéristiques des résines photosensibles avant d'expliquer la méthode d'insolation. Les résines sont sensibles à un certain type de lumière (essentiellement dans le domaine de l'UV) qui va modifier leurs propriétés physico-chimiques. Il est donc nécessaire de travailler sous lumière inactinique pour ne pas modifier les résines hors des étapes de lithographie. Les résines photosensibles utilisées en photolithographie voient leur solubilité modifiée après exposition à une lumière UV dans une solution aqueuse adaptée, le développeur.

Il existe deux grands types de résines, les résines dites "*positives*" et celles dites "*negatives*". Les résines positives vont devenir solubles par une dégradation d'un stabilisant dans leur matrice suite à une exposition à la lumière UV. À l'inverse, les résines négatives sont initialement solubles dans le développeur et l'action de la lumière UV va entraîner une polymérisation des chaînes et donc une diminution de la solubilité. La figure 3.5 représente schématiquement, pour une même exposition (par exemple sous un masque d'amplitude dont certaines zones laissent passer ou non la lumière), le type de réponse d'une résine positive et d'une résine négative. Par la suite, nous concentrerons notre étude sur les résines positives, utilisées dans ce travail de thèse : le terme résine sera donc implicitement attribué aux résines positives.

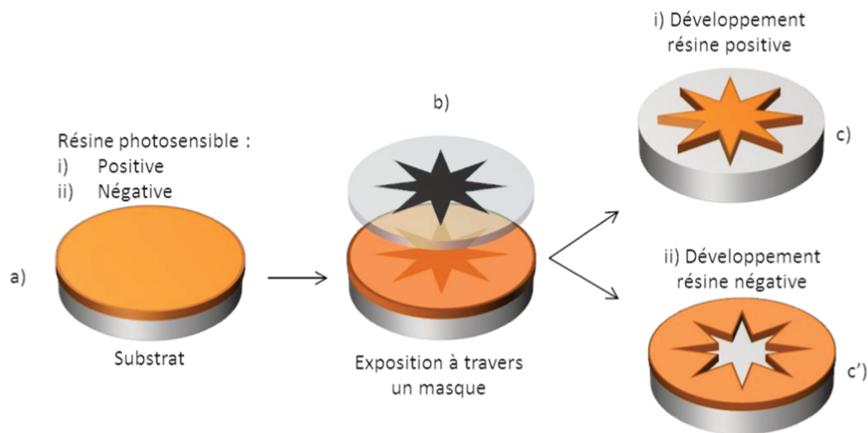


FIGURE 3.5 – Schéma présentant la structure après insolation et développement des résines photosensibles négatives et positives sur un substrat après une insolation à travers un masque, extraite de [223].

Les résines ne deviennent pas, dès la réception de lumière, non solubles ou solubles, elles présentent une courbe de réponse à la dose de lumière reçue. Cette réponse est définie comme la fonction de transfert de la résine qui relie la vitesse de gravure à la dose de lumière reçue. Cette courbe est bien entendue aussi dépendante de la longueur d'onde de la lumière éclairant la résine. Le modèle de résine parfaite possède une réponse de type échelon alors qu'une résine réelle va plutôt présenter une réponse de type sigmoïde. Le modèle le plus simple est alors la fonction de Verhulst [224] (3.1) :

$$v^G = \frac{v_M^G}{1 + r_{\text{res}} \exp(-a_{\text{res}} E_{\text{dose}})} \quad (3.1)$$

Avec v^G la vitesse de gravure, v_M^G la vitesse de gravure maximale, E_{dose} la dose reçue par la résine et les paramètres r_{res} et a_{res} caractérisant le type de résine. Ce modèle est utilisé entre autres dans le domaine de la photolithographie par masque pour simuler la structure des puces de silicium semi-conducteurs après insolation et gravure [225].

Ce modèle, comme d'autres, présente plusieurs paramètres qui peuvent être regroupés en une unique quantité permettant de différencier les résines en fonction de leur réponse. Nous pouvons alors définir le contraste γ [226] d'une résine (éq. (3.2)), avec D_0 la dose maximale avant que la résine ne commence à être sensible à la lumière et D_1 la dose de saturation de la résine, comme étant :

$$\gamma = (\log_{10} D_0 - \log_{10} D_1)^{-1} \quad (3.2)$$

La zone entre D_0 et D_1 est parfois qualifiée de *domaine de linéarité* de la résine et est celle choisie pour réaliser les échantillons lors de ce travail de thèse.

La résine utilisée ici (S1828 de Shipley) présente un indice de réfraction dont la partie réelle est spécifiée par le fabricant et qui suit une loi de Cauchy tracée sur la figure 3.6. La partie imaginaire de l'indice de réfraction permet à la résine d'absorber le flux lumineux lors de l'irradiation et n'est pas fournie.

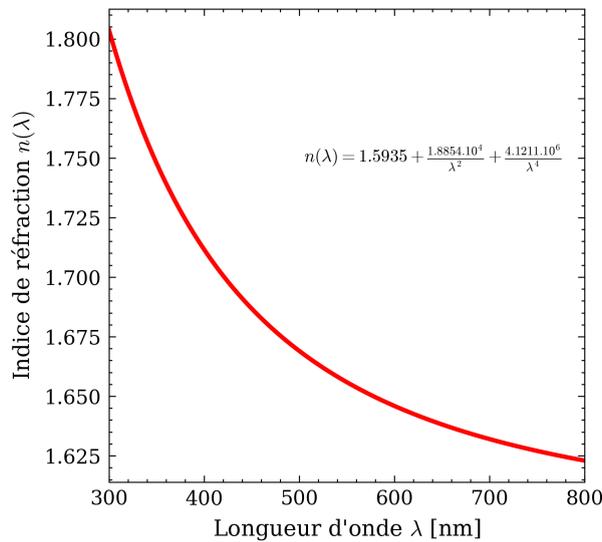


FIGURE 3.6 – Indice de réfraction réel de la résine photosensible (gamme de résine S1800) en fonction de la longueur d'onde, modèle de Cauchy avec les paramètres donnés par le fabricant (MICROPOSIT) pour une épaisseur de résine de $1.3675 \mu\text{m}$.

3.3.4 Photolithographie

Dans le cadre de cette thèse, il nous faut travailler avec deux expositions lumineuses sur la résine :

- Une phase de pré-exposition uniforme pour se placer dans le domaine de linéarité de la résine,
- Une phase d'exposition avec une distribution non uniforme de la lumière pour créer le motif périodique.

En effet, ici nous cherchons à obtenir un profil sinusoïdal du réseau. D'autres types de structures (comme les réseaux binaires) demandent à travailler hors de cette zone de linéarité de la résine donc ne nécessitant pas de pré-exposition. La figure 3.7, extraite de la référence [227], permet de déterminer, en fonction des durées d'exposition et de pré-exposition, la forme finale du réseau fabriqué.

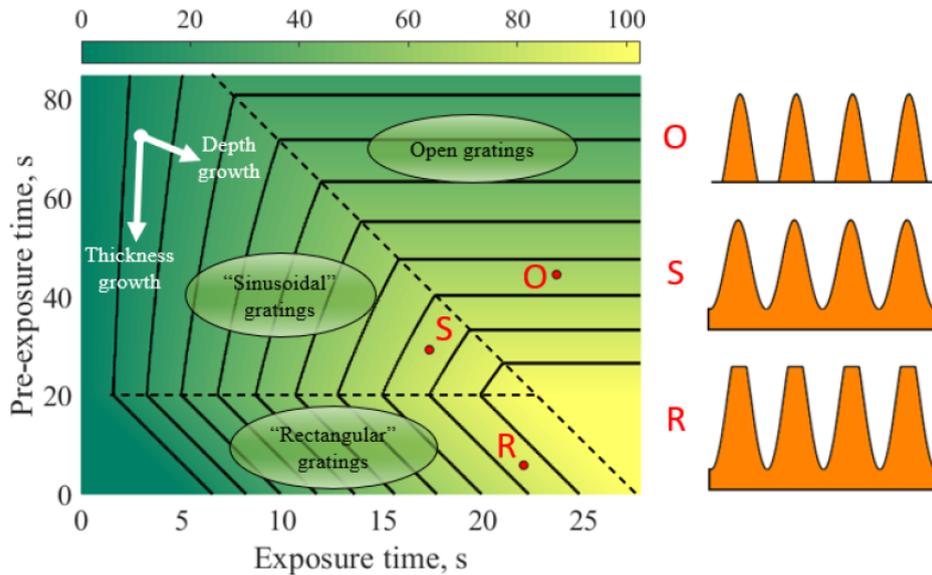


FIGURE 3.7 – Forme du réseau et profondeur en fonction des paramètres d'exposition, extraite de [227].

La méthode que nous utilisons au laboratoire Hubert Curien pour insoler les échantillons est la photolithographie laser interférentielle (LIL, pour **L**aser **I**nterference **L**ithography). Le principe de cette technique, présentée en figure 3.8, est de créer une figure d'interférences avec un profil intensité de forme sinusoïdale dans la résine photosensible pour la rendre soluble de façon locale et permettre, via le processus de gravure, de créer un réseau de diffraction. Deux ondes planes cohérentes, issues d'un laser émettant à la longueur d'onde λ , sont incidentes sous un angle $\pm\theta$ sur la résine photosensible. La superposition de ces deux faisceaux va créer des interférences constructives et destructives et une distribution d'intensité sinusoïdale sur la résine. Le champ total à la surface \mathbf{E}_T est défini comme étant la somme des deux champs incidents d'amplitudes E_{0i} ($i = 1, 2$) et de vecteurs d'onde $\vec{k}_i = 2\pi/\lambda \vec{u}_i$ (\vec{u}_i est le vecteur unitaire pointant dans la direction du vecteur \vec{k}_i) à la pulsation $\omega = 2\pi c/\lambda$ (c la célérité de la lumière) (éq. (3.3)) :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_T &= \mathbf{E}_{01} \exp(j(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_1)) + \mathbf{E}_{02} \exp(j(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega t + \phi_2)) \\ &= \exp(-j\omega t) \{ \mathbf{E}_{01} \exp(j(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} + \phi_1)) + \mathbf{E}_{02} \exp(j(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} + \phi_2)) \} \end{aligned} \quad (3.3)$$

L'intensité I_T au point $\mathbf{r} = (x, y)$ est proportionnelle à $\mathbf{E}_T \mathbf{E}_T^*$ (l'astérisque indiquant la quantité conjuguée), et il vient l'équation (3.4) :

$$I_T \propto I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} |g_{12}| \cos((\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r} + (\phi_1 - \phi_2)) \quad (3.4)$$

Le terme $|g_{12}|$ quantifie le degré de corrélation des fluctuations des sources d'intensité I_1 et I_2 ainsi que leur cohérence en polarisation [228]. Par souci de simplicité, dans cette partie purement didactique sur la fabrication des réseaux, $|g_{12}|$ sera choisi égal à 1. L'argument du cosinus de l'équation (3.4) est représentatif du phénomène d'interférences et est calculé à partir des vecteurs d'ondes $\mathbf{k}_1 = (k_0 \sin \theta, k_0 \cos \theta)$ et $\mathbf{k}_2 = (-k_0 \sin \theta, k_0 \cos \theta)$ (avec $k_0 = 2\pi/\lambda$) et de la différence de phase à l'origine $\Delta\phi = \phi_1 - \phi_2$ des deux ondes (constante pour une valeur de x donnée). L'argument du cosinus est donné par l'équation (3.5) :

$$\text{Arg}(\cos) = 2k_0 \sin(\theta) x + \Delta\phi \quad (3.5)$$

La période Λ du cosinus, qui va être la période du réseau développé, est déterminée alors par l'équation (3.6) :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (3.6)$$

La limite théorique de la période du réseau inscrite de $\pm 90^\circ$ pour l'angle d'incidence θ sur l'échantillon donne accès à la période minimale correspondant à une demi longueur d'onde du laser d'écriture.

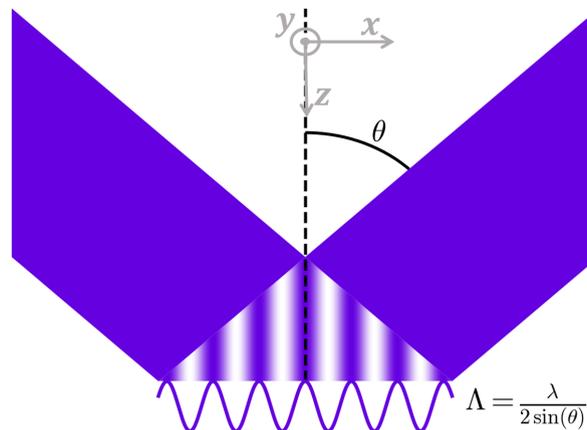


FIGURE 3.8 – Schéma de principe de la lithographie laser interférentielle où deux faisceaux laser collimatés et cohérents sont en incidence symétrique sur un substrat et interfèrent pour donner une distribution sinusoidale de l'intensité lumineuse sur celui-ci.

Dans la pratique, le montage optique utilisé pour l'insolation de la résine génère des faisceaux divergents, impliquant la création de franges non pas linéaires mais hyperboliques. Ce phénomène et son effet sont décrits dans les références [229, 230] : les franges hyperboliques vont créer une légère variation de période sur la surface du substrat. Ces variations ne sont pas très importantes, ni impactantes pour des petites surfaces telles que celles que nous utilisons dans ce projet. La figure 3.9, utilisant la méthode extraite de [231], permet de constater l'impact limité de la divergence des faisceaux au vu des dimensions des substrats dans notre cas. En effet, ces derniers ont une surface maximale de $50 \times 50 \text{ mm}^2$, ce qui correspond à une variation de période inférieure à 0.5 nm entre le centre et le bord de l'échantillon, inférieure à l'incertitude de mesure de la période pour une période de réseau visée égale à 850 nm .

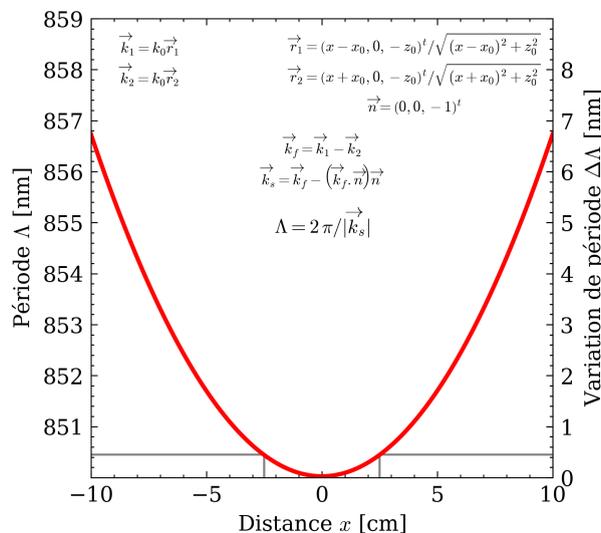


FIGURE 3.9 – Variation de la période due aux faisceaux divergents pour l'insolation (franges hyperboliques) en fonction de la position x sur le substrat. La méthode de calcul est extraite de [231].

3.3. FABRICATION DES RÉSEAUX "MASTER" (1^{IÈRE} ÉTAPE)

Outre le terme cosinus de l'équation (3.4), le terme constant $I_1 + I_2$ (somme des intensités lumineuse des deux sources) et l'amplitude des interférences $2\sqrt{I_1 I_2}$ sont à considérer pour obtenir des interférences optimales (c'est à dire avec un contraste élevé) : il faut avoir égalité entre les intensités I_1 et I_2 des deux sources. En effet, si les intensités ne sont pas égales, les interférences ne s'annulent pas au minimum d'intensité et l'efficacité de l'insolation sera amoindrie. Pour évaluer cette dernière, la quantité \mathcal{C} , nommée contraste [228] (ou parfois visibilité) est souvent introduite (éq. (3.7)), avec I_M le maximum atteint par l'intensité I_T de l'équation (3.4) et I_m son minimum (cette équation dépend rigoureusement de la valeur de $|g_{12}|$ mais n'est pas prise en compte ici) :

$$\mathcal{C} = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m} = \frac{2\sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2} \quad (3.7)$$

Le contraste \mathcal{C} représente donc le rapport de l'amplitude des oscillations de la figure d'interférences ramenée à la composante continue. Le contraste vaut 1 pour une égalité des intensités de chaque source et sa limite basse est 0 quand une des deux intensités est nulle. Une illustration du contraste en fonction de l'intensité des d'interférences est présentée sur la figure 3.10 (a).

Expérimentalement, pour obtenir le meilleur contraste, le séparateur de faisceau en sortie du laser utilise une densité variable qui est régulièrement réglée pour équilibrer les intensités dans les deux bras. Aussi, à chaque utilisation, l'intensité dans chaque bras est mesurée pour vérifier que la différence d'intensités est inférieure à 10%. Ceci permet de conserver un contraste proche de 1 comme nous le montre la figure 3.10 (b).

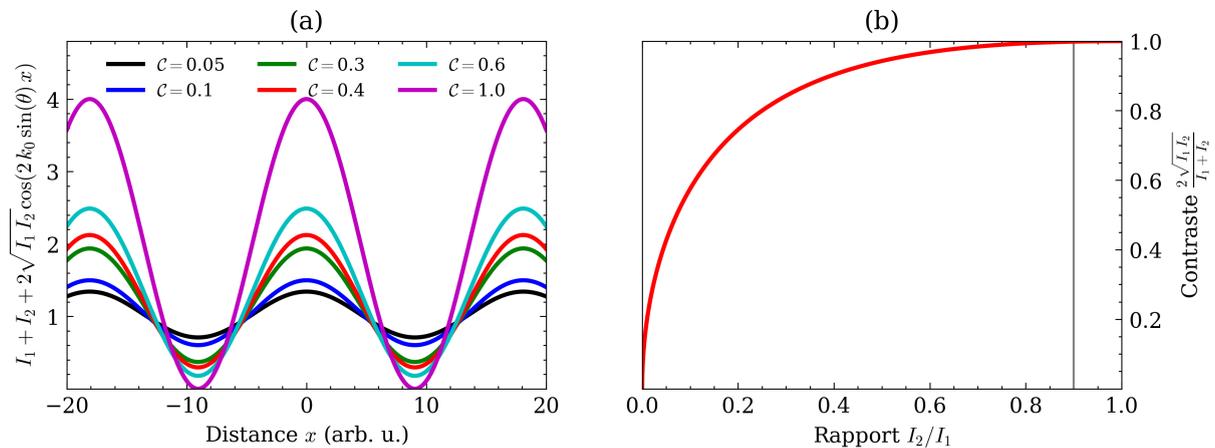


FIGURE 3.10 – (a) Effet du contraste \mathcal{C} sur les figures d'interférences : application de l'équation (3.4) avec $I_1 = 1$, $I_2 < I_1$, $k_0 = 1$ et $\theta = 10^\circ$, (b) Contraste en fonction du rapport de l'intensité la plus faible sur l'intensité la plus grande (ici I_2/I_1) avec en gris la ligne correspondant aux 10% de différence entre les deux intensités.

Une photographie du banc utilisé est présentée sur la figure 3.11. La lumière émise par un laser (A) à la longueur d'onde λ de 442 nm est séparée par un cube (B) en deux faisceaux d'intensité égale et chacun est injecté dans une fibre optique monomode à maintien de polarisation (C₁ et C₂). L'autre extrémité de chaque fibre est montée sur une tête rotative (D₁ et D₂). Les têtes rotatives D₁ et D₂ ainsi que le support mobile E de l'échantillon permettent d'avoir accès à une large gamme de périodes (de 300 à 1200 nm environ) sur de relatives grandes surfaces (jusqu'à 4 pouces). Un logiciel calcule l'angle des fibres et la position du support pour atteindre la période visée, il contrôle de ce fait les platines de rotations motorisées, permettant une bonne maîtrise de la période du réseau fabriqué.

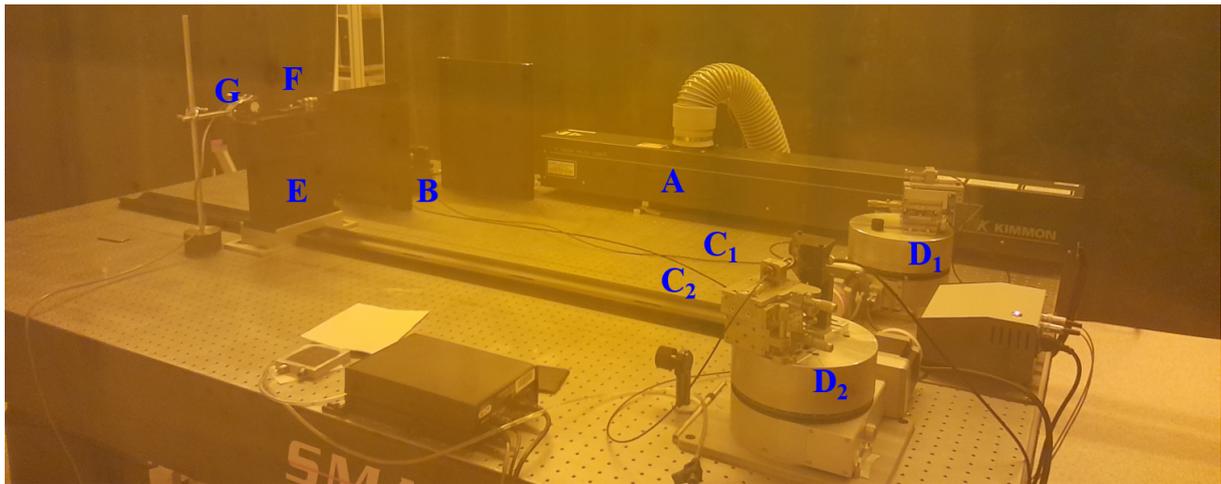


FIGURE 3.11 – Photographie du banc de photolithographie interférentielle utilisé au laboratoire. Sont notés **A** le laser HeCd à 442 nm, **B** le séparateur de faisceaux (cube séparateur avec densité optique), **C_i** les fibres optiques, **D_i** les supports rotatifs des fibres, **E** le porte échantillon, **F** le cube permettant d’imager les franges d’interférences pour stabiliser le montage optique, **G** le capteur du stabilisateur de franges.

L’explication de la photolithographie interférentielle a été simplifiée au maximum, mais dans le cas général, de nombreux paramètres sont à prendre en compte. Entre autres, la stabilité du système d’exposition est essentielle. En effet, les temps d’exposition sont de l’ordre de quelques minutes et, sur toute cette durée, la table ne doit pas bouger pour ne pas brouiller les franges et ne pas affecter le réseau final. En outre, il ne faut pas de variations sur les deux chemins optiques (variations de température, d’hygrométrie, de pression). Pour remédier à ce problème, nous utilisons un cube séparateur **F** (figure 3.11), qui permet de visualiser les franges à l’échelle millimétrique par simple rotation de celui-ci et un capteur **G** positionné juste derrière. Le capteur (Stabilock II Fringe Stabilizer) mesure alors les intensités de deux franges brillantes et sombres successives projetées à l’aide du cube. Ce signal est envoyé à un régulateur PID (**P**roportionnel **I**ntégral **D**érivé) connecté à une platine de translation piezoélectrique sur laquelle est montée un miroir. Ce dernier est positionné juste devant la sortie d’une des fibres optiques (**D₂**). Ainsi, par contre réaction, chaque déplacement des franges sera compensé par un ajustement du trajet optique de l’un des faisceaux par déplacement du miroir avec une résolution micrométrique.

L’insolation de la couche de résine photosensible se fait en deux étapes :

- Une première insolation est faite avec une illumination uniforme (en masquant la sortie d’une des deux fibres optiques) pour se placer en régime linéaire de la résine (cf. section 3.3.3 de ce chapitre) pendant environ 5 minutes,
- Une seconde insolation (d’environ 5 minutes) avec les deux faisceaux créant les franges d’interférences sinusoïdales et permettant donc le codage d’un réseau sinusoïdal dans la résine comme montré sur la figure 3.12 (a) (extraite de la référence [227]).

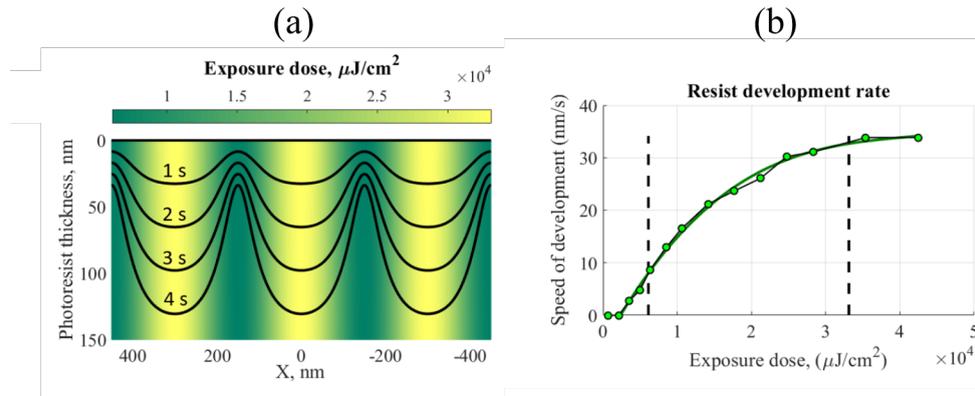


FIGURE 3.12 – Forme du réseau (a) pour différents temps de développement une fois dans la zone de linéarité (b), extraite de la référence [227].

3.3.5 Traitement post-insolation

À la suite de l'exposition photolithographique, une phase nécessaire est celle du développement, emprunté au vocabulaire de la photographie argentique. Cette étape va nous permettre de révéler le réseau de diffraction qui a été codé dans la résine via le procédé d'exposition lithographique. Un modèle physico-chimique du développement de la résine exposée a été le modèle PROLITH [232], mis en place par Chris Mack en 1983. Le développeur utilisé au laboratoire est vendu avec la résine photosensible et est constitué d'une solution basique qui va "attaquer" la résine (dans notre cas de résine positive, la partie exposée). Une explication et application détaillée aux réseaux est mise en avant dans la thèse [227]. Ce modèle permet en amont de connaître la forme du réseau en fonction des paramètres d'expositions et de développement, comme présenté en figure 3.12 (b).

Dans notre cas, pour la dose d'exposition préalablement choisie, le temps de développement correspond à 30 secondes dans le développeur commercial (MF-319).

Après cette étape de développement, un nouveau recuit à 60°C pendant une minute est effectué sur plaque chauffante, dans le but de densifier un peu plus la résine et d'améliorer sa tenue mécanique au cours du temps. Cette étape, facilite également le procédé de réplification décrit dans la suite de ce texte. Une photographie d'un réseau master est présentée sur la figure 3.13.

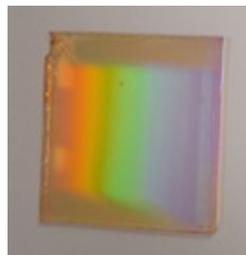


FIGURE 3.13 – Photographie d'un réseau master (résine).

3.4 Fabrication des répliques (2^{ième} étape)

La fabrication des répliques est la seconde grande étape de la fabrication et a été réalisée par notre partenaire industriel Silsef. La technique classique de réplification et le principe général des méthodes employées par Silsef sera brièvement présentée ici.

La méthode utilisée est celle de réplification par NIL (Nano Imprint Lithography) [233,

234]. Ce type de fabrication nécessite plusieurs étapes, résumées ci-dessous et illustrées sur la figure 3.14 :

1. Fabrication d'un réseau *master* en résine photosensible par LIL (décrit précédemment),
2. Copie de la forme du *master* dans un moule constitué d'un matériau mou (du PDMS, polydiméthylsiloxane),
3. Dépôt d'une couche de sol-gel sur un nouveau substrat,
4. Embossage de la couche de sol-gel avec le moule PDMS,
5. Stabilisation de la couche de sol-gel (durcissement) via un recuit ou une insolation UV.

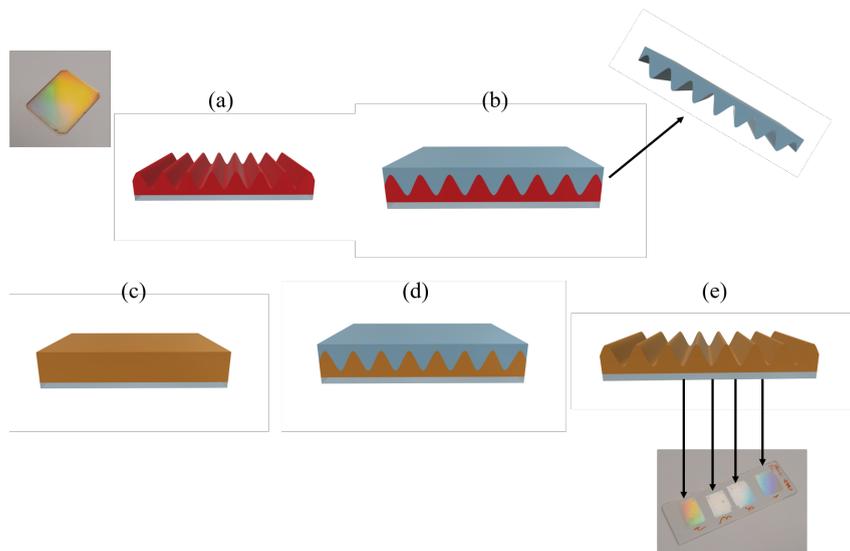


FIGURE 3.14 – Présentation des différentes étapes de fabrication des répliques avec (a) Fabrication d'un réseau en résine photosensible, (b) Copie dans un moule mou de la forme du master, (c) Dépôt d'une couche de sol-gel, (d) Embossage par le moule et stabilisation de la couche sol-gel, (e) Structure finale après recuit ou insolation UV.

L'utilisation de telles méthodes de réplification, à partir d'un réseau fabriqué par lithographie interférentielle, présente l'avantage de fournir une production d'un grand nombre de réseaux avec une bonne reproductibilité. En effet, même si la méthode LIL donne accès aisément à la fabrication de réseaux de diverses formes, périodes et profondeurs, elle possède néanmoins une reproductibilité moindre que d'autres méthodes. De plus, la résine photosensible habituellement utilisée est mécaniquement peu stable et ne résiste pas aux températures mises en jeu dans les méthodes de dépôt de couches métalliques utilisées dans l'étape suivante de fabrication du transducteur. Par contre, la réplification par NIL, de par la nature même du matériau utilisé, ne présente pas cet inconvénient. En effet, le sol-gel possède une bien meilleure tenue mécanique et chimique que les résines photosensibles avec lesquelles sont faites les *masters*.

De plus Silsef a développé une recette de sol-gel possédant des caractéristiques de résistance mécaniques extrêmement bonnes. L'entreprise Silsef a développé, au fil de ce projet, de nombreuses améliorations pour le procédé de dépôt, notamment l'automatisation totale du processus de réplification permet une production avec une bonne reproductibilité ainsi qu'un débit de production très important, pouvant monter jusqu'à la centaine de répliques par jour. Une photographie d'une réplique fabriquée sur un substrat de verre fondu est présentée sur la figure 3.15.

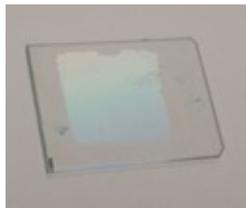


FIGURE 3.15 – Photographie d'un réseau répliqué.

3.5 Dépôt des couches sur le réseau répliqué (3^{ième} étape)

Le dépôt des différentes couches sur la réplique est la 3^{ième} grande étape importante du procédé de fabrication des transducteurs du projet. Il s'agit tout d'abord de déposer une couche d'accroche de chrome sous celle d'or, recouverte ensuite d'une couche fonctionnelle. Un des intérêt de la structure diffractive utilisée est qu'elle n'est pas sensible à des variations d'épaisseur de toutes les couches. En effet, si l'épaisseur des couches dites fonctionnelles est primordiale à bien contrôler, l'épaisseur des couches métalliques l'est beaucoup moins. La couche de chrome est une couche d'accroche donc un dépôt de faible épaisseur est suffisant puisque nous utilisons le transducteur en réflexion. Son épaisseur n'est pas critique pour la fonction optique. Pour la couche d'or, il faut simplement que la lumière incidente voit une couche métallique infinie. Ceci est réalisé pour une épaisseur minimale de 100 nm qui correspond à la profondeur de pénétration d'un plasmon dans l'or (*cf.* figure 2.7 du chapitre 2). Les couches fonctionnelles sont traversées quant à elles par la lumière incidente et vont perturber le plasmon à l'interface supérieure de la couche d'or. Leur épaisseur doit alors être finement contrôlée lors du dépôt pour ne pas annihiler l'effet de switch plasmonique. Un compromis est alors à définir.

Dans le cadre de ce travail, les dépôts de toutes les couches sont réalisés par évaporation thermique dans une enceinte à vide. La figure 3.16 présente une vue schématique d'une telle enceinte connectée à un système de mise sous vide, via des pompes, pour le processus d'évaporation. Il est nécessaire de maintenir un vide assez poussé permettant un libre parcours moyen des espèces supérieur à la taille de l'enceinte, ou tout du moins supérieur à la distance entre le point d'évaporation et la cible d'évaporation. Un libre parcours moyen des espèces l_{MFP} d'environ 0.3 m nécessite une pression inférieure à environ $2 \cdot 10^{-3}$ mbar. Le dispositif de dépôt utilisé permet un vide à 10^{-6} mbar, donnant accès à un libre parcours moyen des espèces de l'ordre de la dizaine de mètres, bien supérieur à la taille de l'enceinte, offrant la possibilité de dépôts homogènes. Ce vide est atteint à l'aide de deux pompes, dont l'une permet d'atteindre un premier niveau de vide (la pompe primaire) et l'autre (la pompe secondaire) de descendre au niveau de vide nécessaire à l'évaporation. L'échantillon est positionné en haut de l'enceinte à vide proche d'une balance à quartz reliée à un contrôleur qui mesure l'épaisseur déposée. En bas de l'enceinte, sont disposés des creusets contenant le matériau à déposer. L'évaporation des éléments s'effectue par l'application aux creusets d'un fort courant, supérieur à 130 A qui va, par effet Joule, chauffer les creusets et leur contenu permettant leur évaporation dans l'enceinte. Les éléments chauffés vont alors se déposer sur l'échantillon à recouvrir.

Le contrôleur va appliquer à la balance à quartz une tension, la faisant vibrer à une certaine fréquence (principe présenté au paragraphe 1.4.2 du chapitre 1). Connaissant la densité et l'impédance acoustique du matériau à déposer, le contrôleur va convertir la variation de la fréquence d'oscillation du quartz au cours du dépôt en épaisseur déposée. Un shutter mécanique relié à la balance à quartz est ouvert en phase de régime permanent d'évaporation et se ferme quand l'épaisseur désirée est atteinte. Pour obtenir une bonne accroche

des matériaux sur l'échantillon à recouvrir, la vitesse du dépôt, également mesurée par le contrôleur, doit être comprise dans un intervalle précis, dépendant des matériaux.

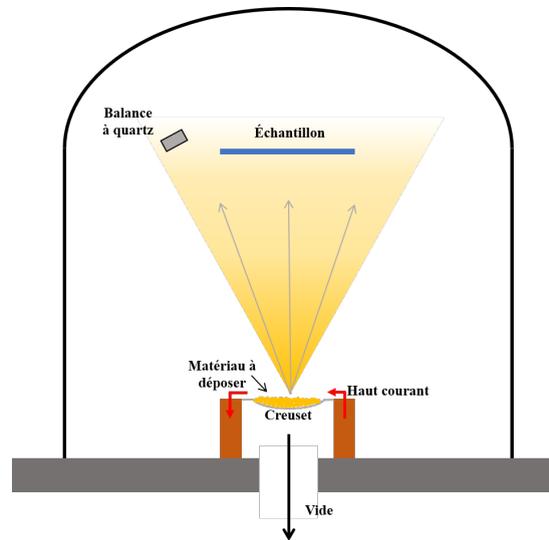


FIGURE 3.16 – Représentation d'une enceinte d'évaporation thermique sous vide.

Ainsi, chaque réplique est placée dans l'enceinte d'évaporation pour déposer la couche d'accroche de chrome, la couche d'or et la couche fonctionnelle (phtalocyanine de cuivre ou indigo). Un exemple d'un réseau répliqué et recouvert de couches métalliques et de 35 nm de couche de phtalocyanine de cuivre est présenté sur la figure 3.17.

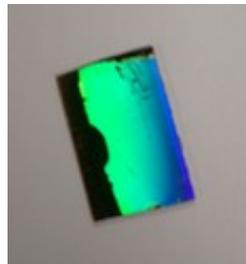


FIGURE 3.17 – Photographie d'un réseau répliqué recouvert de couches de chrome, d'or et de phtalocyanine de cuivre.

Après chaque grande étape de fabrication, les structures diffractives sont testées pour quantifier les valeurs des différents paramètres mis en jeu dans la réponse du capteur. Les différentes méthodes de caractérisation sont décrites dans les 3 paragraphes suivants.

3.6 Mesures ellipsométriques des indices des couches fonctionnelles

Comme décrit au chapitre 2, les indices de réfraction (n et k) des couches fonctionnelles tout comme leur épaisseur influent grandement sur la qualité de la réponse angulaire du switch optique et donc leur épaisseur est un paramètre critique. Il est donc nécessaire de déterminer les valeurs des indices. Ceci a été effectué à l'aide d'une mesure ellipsométrique pour chaque couche plane de matériau (phtalocyanine de cuivre et indigo).

Le principe fondamental de l'ellipsométrie est de mesurer la variation de polarisation induite par la réflexion d'une onde incidente sur un matériau. Un faisceau polychromatique

est incident sur l'échantillon sous un angle fixe et est polarisé linéairement selon une direction donnée. La lumière est donc réfléchiée par l'échantillon et, avant d'être mesurée par un spectrophotomètre, elle traverse un analyseur en rotation. Ceci va permettre de mesurer la polarisation de la lumière réfléchiée par l'échantillon et de déterminer alors le coefficient de réflexion ainsi que le déphasage induit par la couche pour chaque longueur d'onde. Cette mesure est effectuée par un ellipsomètre commercial présent au Laboratoire Hubert Curien. Elle nécessite l'utilisation d'un substrat réfléchissant et de couches planes. Des couches de phtalocyanine de cuivre et d'indigo de différentes épaisseurs (entre 10 et 50 nm) ont été déposées sur un substrat de silicium avec la face opposée au dépôt qui a été dépolie. En effet, la mesure consiste à analyser la lumière réfléchiée par les couches sur le substrat et dans l'infrarouge la face arrière du silicium, si elle est polie, introduit une réflexion parasite dommageable pour la bonne qualité de la mesure.

La mesure d'indice consiste en la résolution d'un problème inverse : choisissant un modèle de loi de dispersion du matériau (et ses paramètres) et connaissant l'épaisseur de la couche, il est possible de recalculer les coefficients de réflexion et les déphasages mesurés pour chaque longueur d'onde. En minimisant l'écart entre la mesure et le modèle cela nous permet de trouver les paramètres de la loi de dispersion, et donc les valeurs complexes de l'indice de réfraction (n et k) sur tout le spectre mesuré par l'ellipsomètre.

Dans notre cas, le fait d'utiliser des couches d'épaisseurs différentes permet d'augmenter les points de mesure pour effectuer la résolution du problème inverse. En effet, nous considérons dans ce cas une couche composée d'un matériau possédant la même loi de dispersion mais avec des épaisseurs différentes pour chaque cas, donnant lieu à des mesures différentes. Ce processus permet alors d'obtenir les courbes données au chapitre 2 (figure 2.39) essentielles au design de la structure optimale.

3.7 Mesure de la période du réseau par Littrow

Une fois le master fabriqué, il faut vérifier dans un premier temps qu'il a été irradié correctement, notamment en mesurant la période du réseau par un banc optique en incidence de Littrow. Cette mesure n'est pas effectuée sur les répliques car nous faisons l'hypothèse que la période sera identique à celle des masters. L'incidence de Littrow est celle pour laquelle un ordre diffracté est renvoyé dans la direction de l'onde incidente (elle ne se produit que pour un ordre négatif). Le dispositif optique est donc utilisé avec une source mono-longueur d'onde, comme ici pour mesurer la période du réseau de diffraction [235]. Par définition, l'incidence de Littrow pour un ordre m se produit pour $\theta_m = -\theta_i$ (avec la convention habituelle sur les angles diffractés) et elle est le plus souvent appliquée à l'ordre -1. En utilisant l'équation des réseaux en réflexion il vient, en posant $\theta_i = \theta_L$:

$$m \frac{\lambda}{\Lambda} = -2 n_i \sin \theta_L \quad (3.8)$$

Dans la suite du manuscrit, l'incidence de Littrow sera appliquée à l'ordre $m = -1$ dans l'air, obtenant ainsi la période du réseau :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_L} \quad (3.9)$$

C'est cette formule qui est utilisée pour caractériser la période des réseaux de diffraction au laboratoire car c'est (comme dit plus haut) une méthode simple et qui minimise l'incertitude de mesure liée à l'opérateur par rapport à d'autres méthodes (utilisation des mesures AFM par exemple).

Une source monochromatique collimatée (diode laser) illumine le réseau monté sur un goniomètre numérique permettant de contrôler l'angle d'incidence. Tout d'abord, la réflexion spéculaire (l'ordre $m = 0$) du réseau est réglée sur la source (autocollimation) pour faire le zéro sur le goniomètre numérique. Ensuite, une rotation du réseau est effectuée jusqu'à avoir l'ordre $m = -1$ réfléchi sur la source, l'angle de Littrow θ_L est alors l'angle donné par le goniomètre. Cette mesure de la période du master en résine conduit à une incertitude sur la période mesurée de l'ordre de plusieurs nanomètres.

3.8 Caractérisation AFM des réseaux

3.8.1 Mesure de profondeur

Après chaque étape de fabrication (master, réplique et dépôt des couches métalliques et fonctionnelles), il est nécessaire de contrôler la profondeur du réseau pour qu'il soit utilisable en tant que transducteur.

La mesure de profondeur d'un réseau de diffraction ne peut être réalisée presque exclusivement que par AFM (Atomic Force Microscopy) dans le cadre d'une mesure non destructive. De plus, même en effectuant une image par MEB (Microscope Electronique à Balayage) d'une tranche obtenue par FIB (Focused Ion Beam) (mesure destructive), il faut connaître l'angle entre la face de la tranche et le récepteur pour effectuer les corrections de perspective nécessaires. La mesure AFM est effectuée à l'aide d'une pointe qui vibre à la surface de l'échantillon et cette vibration est modifiée par la présence ou non d'une surface à l'extrême proximité de la pointe. La variation de la fréquence de vibration de la pointe permet de déterminer la topographie de surface de l'échantillon. La fréquence de vibration est mesurée optiquement grâce à la réflexion d'un faisceau incident d'une diode laser sur le support de la pointe. Cela étant dit, la mesure de la profondeur d'un réseau de diffraction, même en utilisant un AFM, n'est pas une chose triviale. Il y a principalement deux facteurs rendant difficile cette estimation de la profondeur :

- La mesure en elle-même sur le profil de l'image AFM du réseau : par exemple la convolution de la topographie de surface par la forme de la pointe peut amener à des résultats erronés [236, 237],
- Le fait que la profondeur n'est pas uniforme sur toute la surface du réseau.

Un exemple d'image AFM sur un réseau de diffraction est présenté sur la figure 3.18.

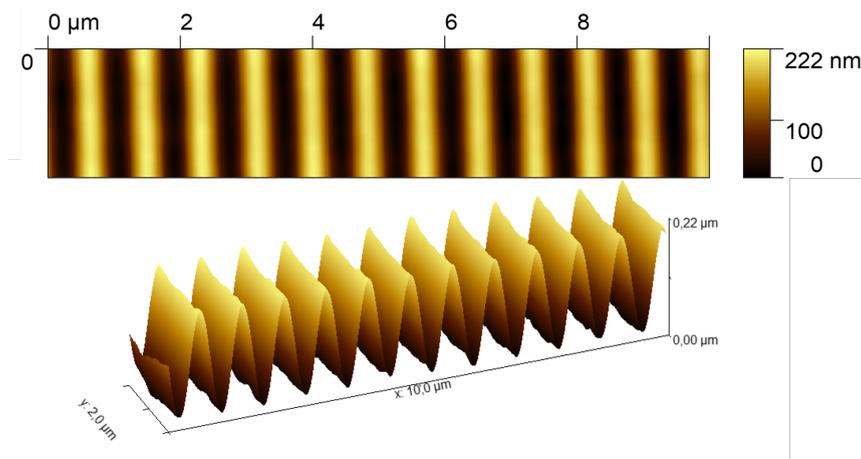


FIGURE 3.18 – Exemple d'image AFM et sa représentation 3D de la topographie d'un réseau de diffraction de période 850 nm.

3.8. CARACTÉRISATION AFM DES RÉSEAUX

La première difficulté est un problème d'acquisition du signal : la pointe de l'AFM doit être bien asservie et les paramètres d'échantillonnage doivent être bien fixés. De plus, il faut mener une étude globale sur plusieurs périodes de l'image AFM (par exemple sur la figure 3.18) de façon automatique par un algorithme pour diminuer l'incertitude liée à la mesure.

La seconde difficulté est elle, expérimentale : la profondeur est non uniforme sur tout le réseau à cause du processus de fabrication en lui-même. En effet, la gravure chimique dans le développeur ne peut pas être complètement uniforme sur toute la surface. Pour quantifier cette dispersion de profondeur, il faut alors faire des mesures en plusieurs points de l'échantillon et appliquer des calculs de base de métrologie.

Pour enlever le plus d'erreurs associées à la détermination de la profondeur, la mesure est automatisée via un algorithme de détection d'extrema qui va détecter les maxima et minima locaux. Cet algorithme se nomme PeakDetect [238], via une implémentation Python de celui-ci [239]; il ne se base pas sur la dérivée du signal, qui présente trop de sensibilité au bruit mais sur une méthode plus algorithmique que mathématique. Les données de profondeur sont rentrées dans un tableau de valeurs, ensuite chaque point est comparé à ses voisins selon une fenêtre de taille fixée : si ce point est un extremum sur cette fenêtre, il sera considéré comme un des extrema de ce signal. Cette méthode est simple et permet de détecter des extrema locaux. Un exemple théorique d'une somme de deux sinus entachée de bruit est représenté sur la courbe de la figure 3.19, où sont présentés les maxima (en noir) et minima (en bleu) locaux. Les extrema locaux sont bien localisés, sous condition d'étudier correctement le signal et de bien choisir le voisinage sur lequel comparer les points.

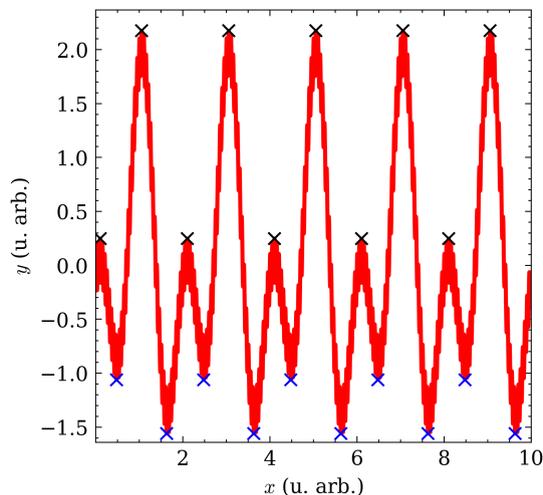


FIGURE 3.19 – Signal $y = \sin(\pi x - \pi/2) + \sin(2\pi x + \pi/3)$ entaché en plus d'un bruit (bruit périodique choisi de manière arbitraire) sinusoïdal additif d'amplitude 0.2 et de fréquence 20 avec les maxima (croix noires) et minima (croix bleues) locaux détectés par l'algorithme PeakDetect avec une étude sur un voisinage de 0.1 autour de chaque point étudié.

Ensuite, une fois les extrema du signal déterminés et séparés en deux tableaux (un pour les maxima et un pour les minima), la différence des maxima par rapport aux minima adjacents, ainsi que leurs hauteurs nous permettent d'accéder à la moyenne ainsi qu'à l'écart-type sur la profondeur du réseau, étude indépendante de l'opérateur et donc exempte de toute incertitude autre que celle de la mesure.

3.8.2 Mesure de forme

La forme du réseau a aussi une influence importante sur la réponse optique de la structure diffractive, comme vu en section 2.3.3.4. La méthode la plus robuste pour étudier cette forme du réseau est, encore une fois, la caractérisation par AFM. Ce qui est cherché ici est un réseau avec un profil le plus proche possible d'un sinus parfait. Il serait possible de travailler avec des méthodes de régression non-linéaires et comparer les modèles trouvés aux données expérimentales pour étudier l'écart entre les données et le modèle. Outre la nécessité d'une pré-étude des données pour avoir des points de départ de recherche pour la régression, ces méthodes peuvent présenter des instabilités numériques. La méthode choisie ici est beaucoup plus élémentaire et consiste à faire le calcul de la transformée de Fourier du profil et de déterminer le nombre d'harmoniques ainsi que leur amplitude. Une sinusoïde parfaite aura un unique pic de Dirac (le fondamental) alors qu'un profil non sinusoïdal possèdera un nombre de pics de Dirac supérieur à 1, correspondant aux différents harmoniques du signal.

Lorsque le calcul d'une transformée de Fourier, par un algorithme de FFT (Fast Fourier Transform) est nécessaire, il est important de se poser des questions sur l'échantillonnage du signal. Dans le cadre de ce travail, une fenêtre rectangulaire a été choisie et permet l'obtention d'une largeur minimale de chaque harmonique. Cependant chaque harmonique présente des lobes venant des fuites spectrales (dues au fenêtrage), qui sont plus importants. L'analyse spectrale reste un compromis entre la fréquence d'échantillonnage, le nombre de points et la largeur d'acquisition (spatiale). Si l'analyse spectrale est habituellement réalisée temporellement, sa transposition dans le domaine spatial est immédiate. Considérons F_e la fréquence d'échantillonnage (en μm^{-1}), calculée à partir du pas d'échantillonnage x_e (en μm), le nombre de points N_e et la taille de la fenêtre ΔX , une formule fondamentale lie ces quantités par l'équation (3.10) :

$$\Delta X = N_e \cdot x_e = \frac{N_e}{F_e} \quad (3.10)$$

La résolution en fréquence spatiale du signal sera de F_e/N_e (en μm^{-1}).

Dans notre cas, le but premier est de pouvoir caractériser rapidement les échantillons avec l'AFM. Nous nous devons alors de minimiser la durée d'acquisition par la limitation du nombre de points de mesure. Notre choix s'est porté sur une taille de fenêtre de $\Delta X = 10 \mu\text{m}$, pour la période du réseau de $\Lambda = 0.85 \mu\text{m}$ soit approximativement 11.8 périodes par fenêtre, ce nombre est faible pour une analyse par FFT mais suffit pour la caractérisation à effectuer. Le fait que le nombre de périodes ne soit pas entier va entraîner un élargissement des pics spectraux via les fuites spectrales mais ne va pas fausser le nombre d'harmoniques de Fourier et ne pose donc pas ici de problème d'analyse. Le nombre de points pour avoir une mesure assez rapide est aussi limité à 256 points sur la fenêtre, cela donne une fréquence d'échantillonnage $F_e = 256/10 = 25.6 \mu\text{m}^{-1}$ (correspondant à un pas d'échantillonnage spatial x_e d'environ $0.039 \mu\text{m}$, soit 39 nm) alors que la fréquence f_0 du signal correspondant au profil du réseau est de $1/0.85 = 1.18 \mu\text{m}^{-1}$, satisfaisant donc largement la condition de Shannon ($F_e > 2f_0$). Le calcul de la résolution fréquentielle $\Delta f = F_e/N_e = 25.6/256 = 0.1 \mu\text{m}^{-1}$ conduit à une valeur assez mauvaise par rapport à la fréquence propre du signal (11 points entre deux harmoniques est un nombre assez faible en analyse spectrale) mais le spectre fréquentiel est tout de même correctement visualisé. Des exemples de mesure de forme obtenus à partir d'images AFM d'un même réseau à différentes étapes de fabrication sont présentées sur la figure 3.20.

Nous constatons que l'étape de réplification modifie la forme du réseau (les maxima du profil sont plus "pointus" sur le réseau master). En effet, le premier profil de la figure 3.20 (un réseau master) présente une forme quasi-sinusoïdale mais avec un harmonique

3.9. CONCLUSION

supplémentaire. Lors de la réplique l'amplitude générale du réseau est plus faible avec une annulation partielle du second harmonique, c'est ce qui rend ce profil de réseau plus proche d'une fonction sinusoïdale. Aussi, cette modification de forme s'accompagne d'une réduction de la profondeur du réseau. Enfin, les étapes de dépôts (des couches métalliques et de la couche fonctionnelle) ne modifient plus le profil du réseau de diffraction : le nombre d'harmoniques et leur amplitude relative par rapport à ceux correspondant au réseau répliqué restent inchangées. En effet, l'hypothèse d'un dépôt conforme du profil du réseau est vérifiée.

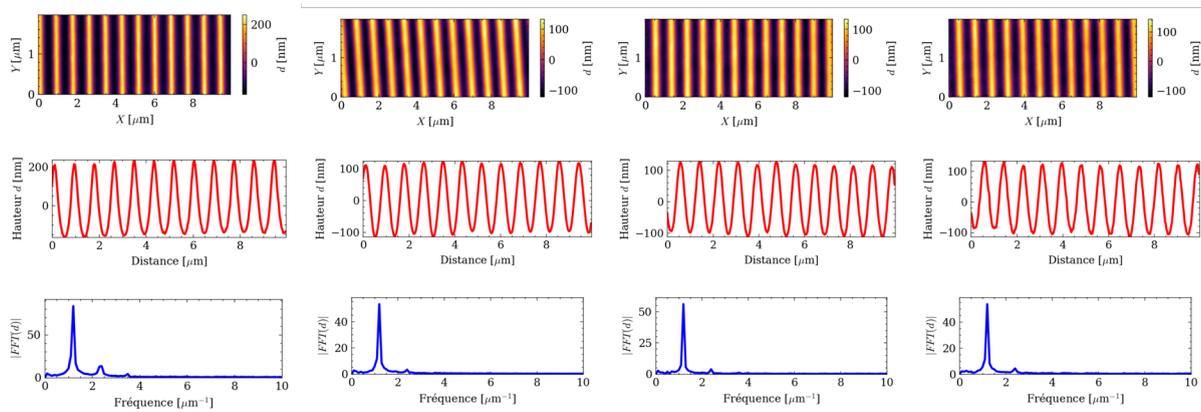


FIGURE 3.20 – Images AFM et caractérisation de la forme pour (de gauche à droite) un réseau master, sa réplique, le réseau après le dépôt des couches métalliques et après le dépôt d'une couche de phtalocyanine de cuivre.

3.8.3 Mesure de rugosité

Enfin, comme il a été présenté à la section 2.3.3.5 du chapitre 2, la rugosité de la surface a un effet important sur le switch [212]. Pour mesurer cette rugosité sur le profil de nos réseaux deux approches ont été proposées :

- Faire une mesure AFM sur une zone plane de l'échantillon si elle existe,
- Sinon faire une mesure à faible vitesse ou avec un mode particulier (le mode Peak-Force) de l'AFM.

La meilleure solution est d'avoir une zone plane sur l'échantillon pour effectuer la mesure. Dans un cas où l'échantillon ne dispose d'aucune zone sans réseau, il faut faire une mesure AFM du réseau, de manière classique, et tracer le profil topographique le long d'une ligne ou d'un creux du réseau. Nous nous retrouvons alors avec un profil de rugosité de la surface pour lequel il est possible de calculer le paramètre R_a . Cette mesure de rugosité sur le profil du réseau est par contre plus complexe à mettre en œuvre car il ne faut pas dévier de la ligne. La solution à préférer est toujours d'avoir une zone plane sur l'échantillon sur laquelle évaluer la rugosité comme présenté pour un réseau d'or dans le chapitre 4. Cette mesure de rugosité est ensuite nécessaire pour modéliser rigoureusement la réponse optique (switch) du réseau.

3.9 Conclusion

Ce chapitre 3 est consacré à la description des différentes étapes de fabrication du master, du moule et de la réplique, puis le dépôt de couches de chrome, d'or et fonctionnelles. Les méthodes de caractérisation des structures et le traitement des signaux AFM sont présentés pour vérifier la conformité du transducteur au modèle souhaité.

Ce chapitre a donc présenté de manière détaillée et exhaustive la fabrication du transducteur optique avec une approche industrielle de réplique (NIL). Il s'agit d'un procédé impliquant un nombre important d'étapes technologiques. L'étape clé et critique concerne la réalisation du master par lithographie qui va imposer la forme finale du transducteur et par conséquent la réponse optique (le switch) du transducteur optique.

Le chapitre 4 suivant présente l'utilisation de ces différents transducteurs sur le banc de mesure sous pression et sous gaz après avoir contrôlé leur réponse angulaire (switch).

Chapitre **4**

Tests des capteurs

Sommaire

4.1	Introduction	138
4.2	Mesure de "l'œil" du switch	138
4.2.1	Banc de mesures	138
4.2.2	Résultats expérimentaux	141
4.3	Tests en pression dans l'air	149
4.3.1	Banc de mesures	150
4.3.2	Traitement numérique	152
4.3.3	Résultats expérimentaux	153
4.4	Tests sous gaz	161
4.4.1	Banc de mesures	161
4.4.2	Résultats expérimentaux	164
4.5	Conclusion	177

4.1 Introduction

Le premier chapitre exposant le contexte du projet et l'état de l'art des différentes méthodes de mesure de gaz par des microcapteurs a permis de sélectionner la technique mise en œuvre et les matériaux utilisés pour les gaz ciblés (NO_2 , O_3). La mesure est basée sur un effet plasmonique dont la théorie ainsi que celle des réseaux a été décrite dans le chapitre 2, amenant au design de la structure d'intérêt dans ce projet de thèse. Ces structures, dont la fabrication et la caractérisation ont été présentées dans le chapitre 3, sont alors testées en tant que capteurs de gaz. Les premiers résultats sont présentés et commentés dans ce chapitre 4.

Ici, il sera dans un premier temps question de la caractérisation de la réponse angulaire, dénommée "l'œil" du switch, des structures diffractives, permettant de sélectionner celles à étudier. Une recherche des performances de ces structures est ensuite effectuée par une mesure de variation d'indice de l'air, induite par une variation de pression. Enfin, ces transducteurs sont testés en présence de gaz polluants, NO_2 et O_3 et les résultats mettront en évidence l'aptitude de ce capteur à détecter ces gaz.

4.2 Mesure de "l'œil" du switch

Une fois caractérisés en termes de paramètres optogéométriques et devant être conformes au design, les échantillons sont testés sur un banc optique au Laboratoire Hubert Curien pour mesurer leur réponse angulaire, ce qui permet de fixer le point de fonctionnement du capteur. Cette mesure est indispensable pour savoir si les échantillons sont aptes à être utilisés en tant que transducteurs dans le dispositif intégrant le capteur. Comme présenté en section 2.3.3 (Chapitre 2), de nombreux paramètres peuvent influencer la réponse angulaire et la capacité d'un réseau à agir comme un transducteur. Cette réponse angulaire est parfois appelée "l'œil du switch" dans ce manuscrit, puisque les efficacités angulaires des ordres -1 et 0 décrivent une forme étirée, comme un œil.

4.2.1 Banc de mesures

Le banc de mesure de la réponse angulaire de l'œil est présenté sur la figure 4.1 et son schéma explicatif détaillé sur la figure 4.3. Le but de ce banc est de mesurer, pour différents angles d'incidence, la réponse du réseau de diffraction en réflexion dans l'ordre 0 et l'ordre diffracté -1. Bien que d'autres ordres diffractés en réflexion soient susceptibles de se propager pour certains angles d'incidence (l'ordre +1 en incidence quasi-normale au réseau et l'ordre -2 en incidence rasante), seuls les ordres 0 et -1 qui nous intéressent sont mesurés, ces derniers ayant le maximum d'efficacité. Le banc a été automatisé durant la thèse grâce à un stagiaire que j'ai supervisé et permet une bonne reproduction métrologique (répétabilité) des résultats de mesure. L'automatisation permet aussi la mesure avec une résolution angulaire très fine sans apporter d'incertitude liée à l'opérateur pour de si petites variations angulaires.

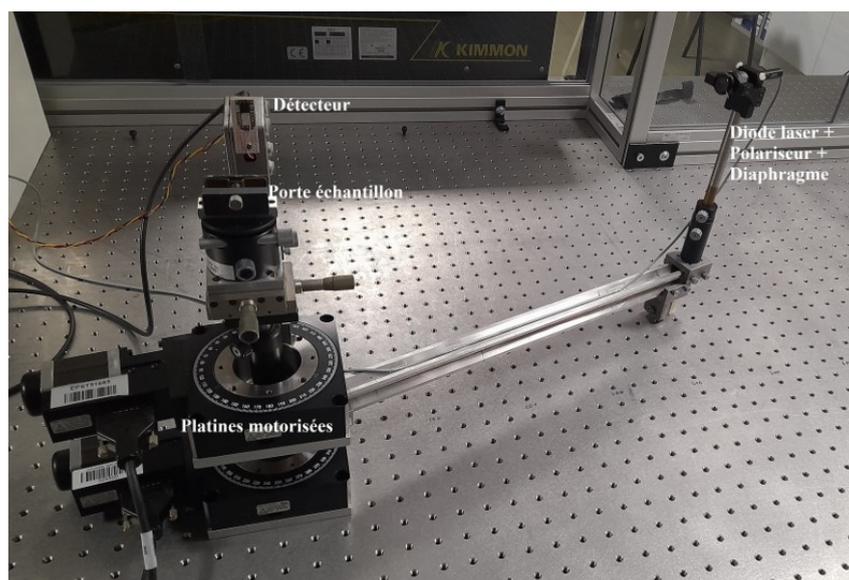


FIGURE 4.1 – Photographie du banc de mesure de la réponse angulaire des structures diffractives.

Le schéma de la figure 4.3 permet une meilleure compréhension du banc de mesure. La diode laser commerciale (de référence FP-D-850-5M-C-C de chez Laser Components), alimentée sous 5 V grâce à un module stabilisé, génère un faisceau à une longueur d'onde de 850 nm. Ce faisceau traverse alors un polariseur, qui oriente le champ électromagnétique selon la direction transverse magnétique à la structure diffractante, et un diaphragme qui permet un filtrage spatial. Cet ensemble est placé sur un bras relié à une platine de rotation (de référence URS100BPP de chez Newport) dont le centre de rotation est situé sous le réseau de diffraction de manière à faire varier l'angle d'incidence du faisceau sonde. Le réseau de diffraction va réfléchir le faisceau incident dans l'ordre 0 et le diffracter dans l'ordre -1. Un second bras est relié à une autre platine de rotation placée sur la première porte le module (utilisant un amplificateur opérationnel JFET de référence AD711JN/TL071) de photodiode (photodiode de référence BP104) (alimenté en ± 15 V par une alimentation stabilisée). Pour chaque angle d'incidence, ce bras va alors tourner pour mesurer l'intensité dans chacun des deux ordres diffractés. L'intensité optique est convertie en tension grâce à la photodiode et le signal électrique est envoyé sur une carte d'acquisition (carte d'acquisition de référence NI 6008) reliée à un ordinateur.

La figure 4.2 montre la face avant du programme LabVIEW développé pour cette mesure angulaire de la réponse optique des transducteurs.

4.2. MESURE DE "L'ŒIL" DU SWITCH

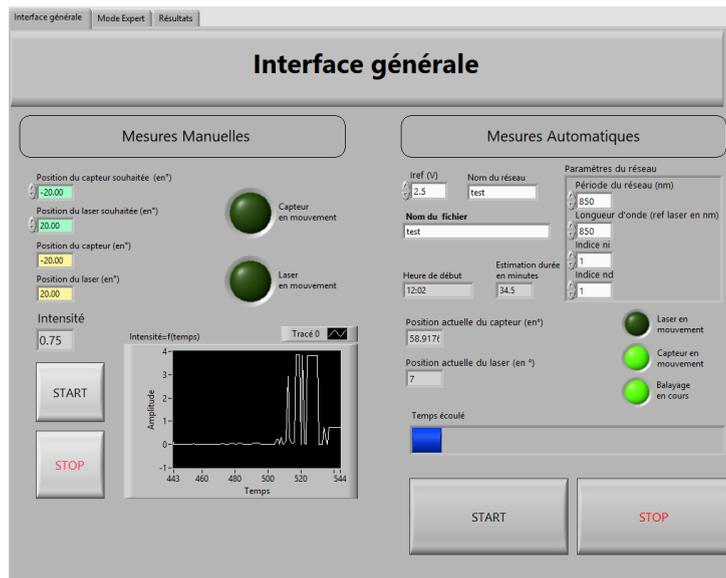


FIGURE 4.2 – Interface utilisateur du programme LabVIEW de mesure de la réponse angulaire des transducteurs optiques.

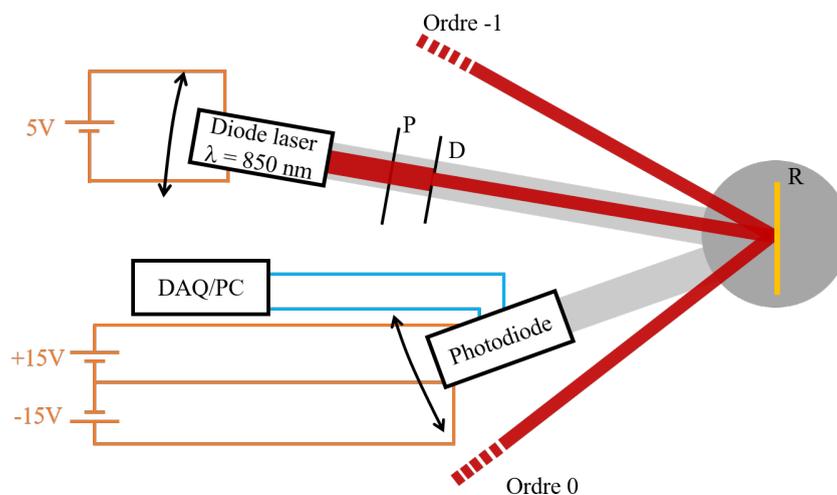


FIGURE 4.3 – Schéma du banc de mesure angulaire présentant le réseau de diffraction (**R**) sur lequel le faisceau de la diode laser est diffracté. Un polariseur (**P**) et un diaphragme (**D**) permettent de mettre en forme le faisceau. La photodiode est alimentée sous ± 15 V et son signal de sortie est envoyé sur la carte d'acquisition (**DAQ**). L'ensemble diode laser, polariseur et diaphragme d'une part et la photodiode d'autre part sont placés sur des bras reliés à des platines de rotation dont le centre est la position du réseau de diffraction.

Le placement de la photodiode pour mesurer l'intensité des ordres diffractés se calcule via la formule des réseaux (équation 2.2, chapitre 2) mais cette valeur angulaire dépend de la période du réseau qui présente une incertitude lors de sa mesure par l'angle de Littrow (chapitre 2/3). Cette incertitude, et une possible petite erreur systématique, peut induire une différence entre l'angle théorique donné pour la position de la photodiode et l'angle réel selon lequel l'ordre -1 est diffracté. Pour s'affranchir de cette difficulté, la méthode utilisée est de faire un balayage angulaire avec la photodiode avec un pas très faible autour la position théorique et de tracer la courbe de la tension correspondant à l'intensité lumineuse mesurée en fonction de l'angle. La position du maximum est alors détectée et la photodiode est remise à cette position, permettant une mesure plus fiable de

la tension. La position du maximum est simplement recherchée dans le tableau de valeurs contenant les tensions de ces mesures autour des positions théoriques. La procédure est identique pour l'ordre 0 réfléchi. Ce processus est itéré pour chaque angle d'incidence en effectuant une rotation de la diode laser. Les maxima de tension détectés pour l'ordre 0 et l'ordre -1 sont alors déterminés pour chaque angle d'incidence θ_i à partir de cet algorithme. Une fois la mesure de chaque maximum de tension effectuée pour chaque angle d'incidence, un traitement trivial permet d'obtenir la position des points angulaires de fonctionnement en recherchant les positions pour lesquelles les deux courbes correspondant à l'ordre 0 et -1 se croisent. La mesure donne seulement la tension mesurée par la photodiode pour chacun des ordres, une mesure directe du faisceau incident par la photodiode permet alors de connaître l'efficacité de diffraction de chacun des ordres en fonction de l'angle d'incidence. C'est cette quantité (l'efficacité de diffraction) qui nous permet de comparer nos résultats expérimentaux aux simulations.

La période de chaque réseau (R_1), (R_2) et (R_3) a tout d'abord été mesurée par la technique de Littrow conformément à la procédure décrite au paragraphe 3.7 du chapitre 3, les épaisseurs des couches fonctionnelles sont contrôlées lors du dépôt (section 3.5, chapitre 3) et leurs indices (n et k) mesurés par ellipsométrie (section 3.6, chapitre 3).

4.2.2 Résultats expérimentaux

Nous allons maintenant regarder les résultats obtenus avec ce banc de mesure sur les réseaux qui ont été fabriqués par les techniques présentées au chapitre précédent. Les réseaux sélectionnés dans cette partie sont ceux qui ont été testés par la suite pour la mesure d'indice de réfraction, de la concentration d'ozone, de dioxyde d'azote ou d'ammoniac. Il est à noter ici que les réseaux utilisés pour les mesures sous gaz (R_2 et R_3) sont des répliques du même moule, associé à un unique réseau en résine photosensible (réseau *master*). Le réseau (R_1) étudié dans le paragraphe suivant est directement issu du procédé LIL (*master*).

4.2.2.1 Réseau sans couche fonctionnelle avec or (R_1)

Dans un premier temps, nous avons caractérisé un réseau seulement recouvert d'or sans couche fonctionnelle additionnelle déposée, dans le but d'étudier l'effet de la rugosité sur les résultats expérimentaux. En effet, dans ce cas là, seule la rugosité de la couche d'or intervient dans le traitement numérique, ce qui simplifie la procédure. Ce réseau (*master*) est en résine fabriqué par LIL et ensuite recouvert d'or selon les procédés décrits au chapitre 3, il ne s'agit pas d'une réplique. Les paramètres de ce réseau sont répertoriés dans le tableau 4.1.

Paramètre	Valeur
Période	850 nm
Profondeur	225 nm
Épaisseur d'or	120 nm
Couche fonctionnelle	Aucune

TABLE 4.1 – Paramètres du réseau d'or (R_1).

Ce réseau a été caractérisé par AFM, la mesure et le traitement ont été effectués selon la procédure décrite en section 3.8 (chapitre 3) et les résultats sont présentés en figure 4.4. Nous constatons alors une image topographique présentant assez peu de défauts. Le profil extrait de cette image topographique montre un réseau quasi sinusoïdal et assez régulier.

4.2. MESURE DE "L'ŒIL" DU SWITCH

L'analyse des maxima et minima locaux de cette courbe montre alors une profondeur d'environ 225 nm pour ce réseau. Le caractère sinus du profil du réseau est ensuite mesuré quantitativement par le nombre et l'amplitude des harmoniques de la transformée de Fourier du profil du réseau. Ici seule l'harmonique 2 est présente sur la figure et ne représente que 25% environ de l'amplitude du fondamental. Pour notre étude, cela correspond bien alors à un profil sinus de profondeur adéquate.

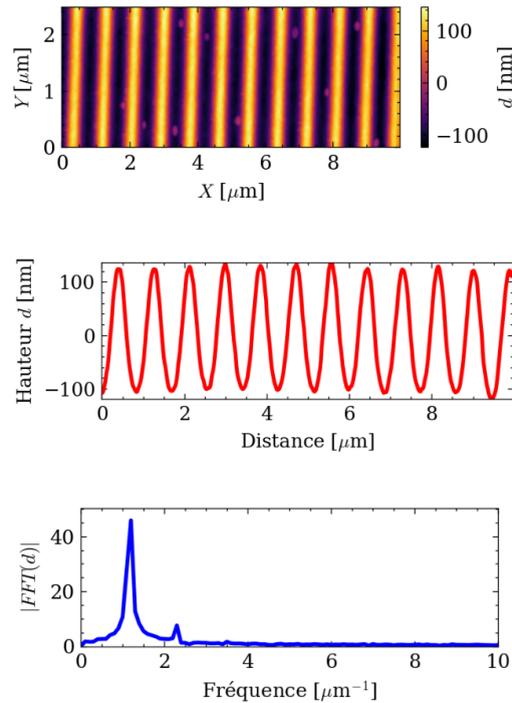


FIGURE 4.4 – Mesures AFM en topographie (couleur fonction de la hauteur mesurée) puis profil sur une ligne horizontale et transformée de Fourier rapide du profil du réseau d'or (R_1) du tableau 4.1.

Le résultat de la caractérisation optique angulaire de ce réseau est tracé sur la figure 4.5 et présente alors bien la forme caractéristique de l'effet switch avec sa forme décrivant un "œil" : deux maxima de l'ordre 0 aux positions de résonance plasmonique correspondant aux minima de l'ordre -1 et un maximum de l'ordre -1 correspondant au minimum de l'ordre 0 en incidence de Littrow. La fenêtre angulaire sans mesure dans les mesures de l'ordre -1 correspond aux incidences voisines de l'angle de Littrow. Le faisceau diffracté de l'ordre -1 est alors angulairement très proche du faisceau incident et l'encombrement spatial des éléments du banc de mesure rend impossible l'enregistrement des valeurs pour ces positions. Les incertitudes de mesure estimées sont tellement faibles qu'elles ne seraient presque pas visibles sur notre graphique et ne sont donc pas représentées. De plus, la connaissance précise (de l'ordre de grandeur des incertitudes) de la forme des courbes de caractérisation angulaire n'est que très secondaire dans notre application, seulement les points de croisement des courbes sont à déterminer.

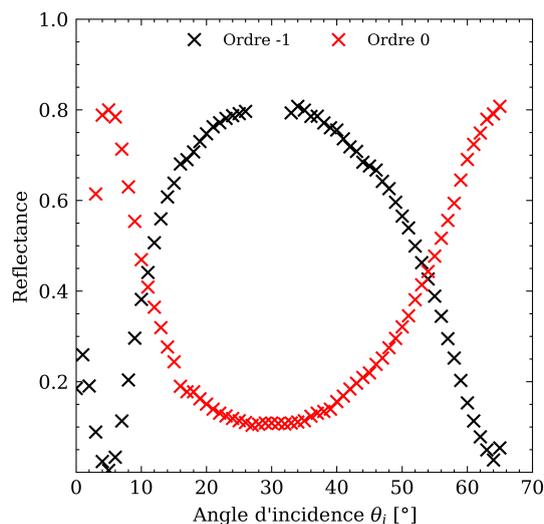


FIGURE 4.5 – Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d’or (R_1) présenté dans le tableau 4.1 et mesuré à l’AFM sur la figure 4.4.

La courbe théorique du switch angulaire est superposée à la courbe expérimentale sur la figure 4.6 aux mesures en introduisant les paramètres du réseau du tableau 4.1. Celle-ci illustre le fait que la théorie ne correspond pas complètement à l’expérience. En effet, les points de fonctionnement (points de croisement des courbes), positions de résonance et formes générales sont différents.

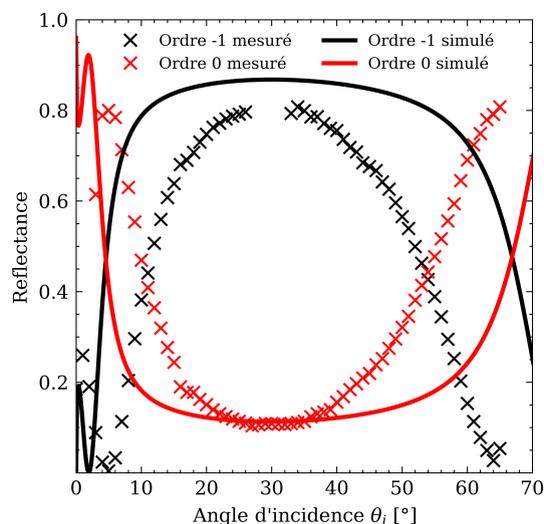


FIGURE 4.6 – Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d’or (R_1) de caractéristiques présentées sur le tableau 4.1 et mesuré à l’AFM sur la figure 4.4 et efficacités théoriques.

Ceci peut être expliqué par la non prise en compte de la rugosité dans la simulation du réseau. Pour connaître cette rugosité de la couche d’or, une mesure AFM du dépôt d’or sur une zone plane (sans réseau) de l’échantillon (figure 4.7) a été effectuée, la rugosité de surface n’étant que peu visible sur la mesure du profil AFM du réseau (figure 4.4) à cause de la corrugation de la surface relativement importante (profondeur du réseau de 225 nm). Il est possible avec des mesures adéquates et des modes particuliers de fonctionnement de l’appareil de l’observer sur la mesure AFM du profil mais la précision ne sera pas optimale.

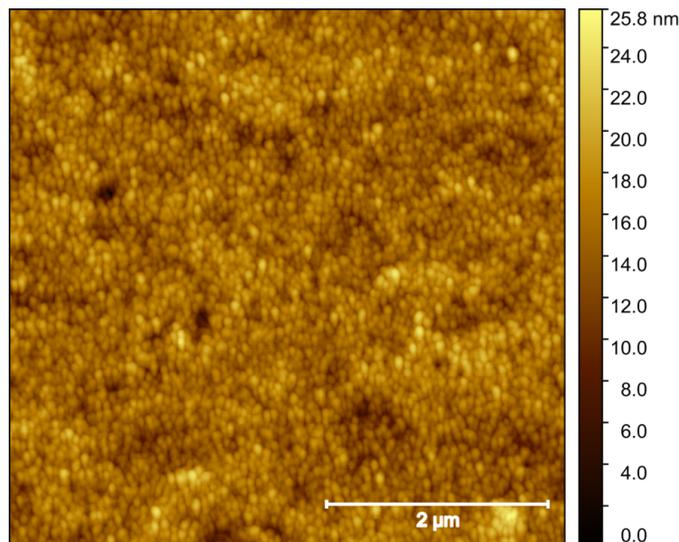


FIGURE 4.7 – Mesure AFM d’une zone plane permettant d’observer et d’estimer la rugosité de la couche d’or.

La rugosité sur une zone plane est estimée à quelques nanomètres et est ensuite utilisée dans le profil du réseau pour être intégrée comme nouveau paramètre lors des simulations par la méthode présentée à la section 2.3.3.5 du chapitre 2. Le profil ainsi que la rugosité n’étant pas parfaitement périodiques, une légère modulation de cette rugosité est alors nécessaire pour obtenir la meilleure superposition entre les courbes théoriques et expérimentales [212]. Ces nouvelles courbes sont présentées sur la figure 4.8 en considérant une valeur de rugosité R_a de 4.5 nm. Nous constatons alors que la prise en compte de la rugosité permet une bien meilleure concordance de la théorie avec l’expérience. En effet, les positions de résonance ainsi que la forme générale des courbes sont bien mieux respectées. Il ne reste qu’une légère discordance qui n’est pas très importante sur les positions des points de fonctionnement.

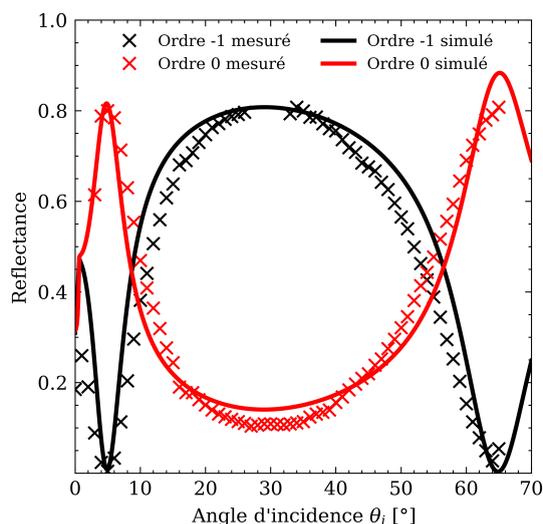


FIGURE 4.8 – Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d’or (R_1) présenté dans le tableau 4.1 et mesuré à l’AFM sur la figure 4.4 superposée aux courbes théoriques en prenant en compte la rugosité (valeur R_a de 4.5 nm).

La référence [212] permet en partie de donner une explication phénoménologique de l’effet de la rugosité sur la réponse plasmonique de réseaux profonds.

Une fois les mesures effectuées sur un réseau d'or, qui est le réseau le plus simple à fabriquer et dont les meilleures courbes de réponse angulaire sont simples à obtenir, nous allons caractériser un réseau d'or intégrant un dépôt de couche fonctionnelle : une couche de phtalocyanine de cuivre ou d'indigo, matériaux sensibles retenus dans cette étude.

4.2.2.2 Réseau recouvert de phtalocyanine de cuivre (R_2)

Le réseau étudié (R_2) ici est une réplique sur laquelle ont été déposés une couche d'or puis une couche de phtalocyanine de cuivre. Les paramètres de fabrication de ce réseau sont résumés dans le tableau suivant (tableau 4.2).

Paramètre	Valeur
Période	850 nm
Profondeur	215 nm
Épaisseur d'or	120 nm
Couche fonctionnelle	Phtalocyanine de cuivre
Épaisseur couche fonctionnelle	35 nm

TABLE 4.2 – Paramètres du réseau d'or avec une couche fonctionnelle de phtalocyanine de cuivre (R_2).

Nous pouvons maintenant présenter la caractérisation AFM (comme nous l'avons fait précédemment pour le réseau d'or) sur la figure 4.9. Bien que la mesure topographique semble montrer un réseau très lisse, la mesure du profil présente des irrégularités. Par ailleurs, le calcul de la transformée de Fourier sur ce profil met en évidence un caractère plutôt sinus de celui-ci, avec encore une fois une seule harmonique supplémentaire d'amplitude relative faible (un rapport d'environ 10% entre l'harmonique fondamental et le second).

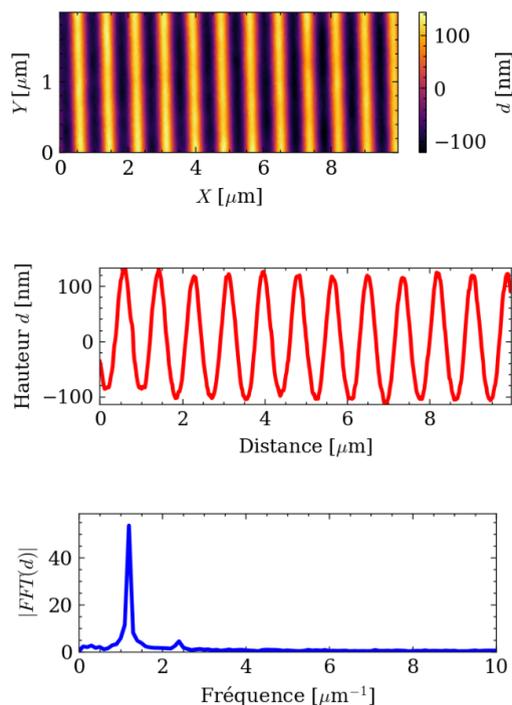


FIGURE 4.9 – Mesures AFM en topographie (couleur fonction de la hauteur mesurée) puis profil sur une ligne horizontale et transformée de Fourier rapide du profil du réseau d'or recouvert d'une couche de CuPc (R_2) du tableau 4.2.

4.2. MESURE DE "L'ŒIL" DU SWITCH

La mesure de la rugosité de la phtalocyanine de cuivre est très complexe. En effet, ce matériau n'est pas très dur et peut accrocher la pointe AFM. Cet effet est amplifié avec la présence d'une forte corrugation. Pour essayer d'estimer cette rugosité sur cet échantillon, des mesures ont été effectuées au microscope électronique à balayage (MEB) sur une partie recouverte d'or seul et une partie recouverte d'or et de phtalocyanine de cuivre. Ces mesures MEB sont présentées sur la figure 4.10. Nous constatons alors que la partie où l'or est à la surface présente bien une rugosité très visible (figure 4.10 (a)), cela n'est pas le cas de la zone recouverte par la phtalocyanine de cuivre (figure 4.10 (b)), qui peut être vue comme quasiment lisse.

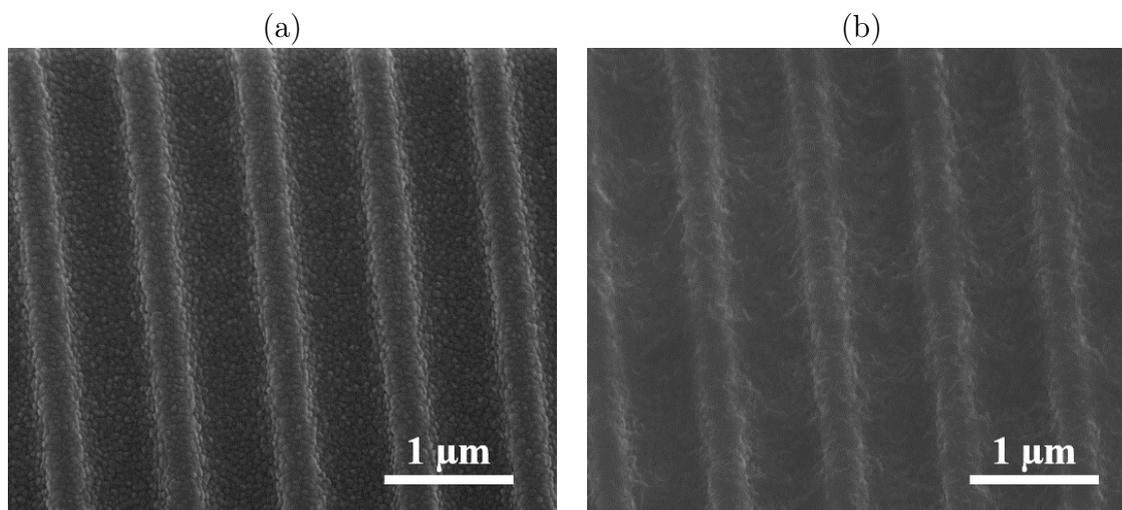


FIGURE 4.10 – Images du réseau de diffraction (R_2) au microscope électronique à balayage d'une zone (a) recouverte d'or seulement et (b) recouverte d'or et de phtalocyanine de cuivre.

A partir de la mesure de rugosité estimée pour tracer les courbes théoriques de la figure 4.8, la simulation de la réponse angulaire du réseau (R_2), dont les paramètres sont donnés dans le tableau 4.2, est superposée aux données expérimentales. Dans un premier temps nous avons pris la valeur de la rugosité utilisée pour la figure 4.8 (une valeur de R_a de 4.5 nm) pour la rugosité de la couche d'or. Ensuite, au vu des mesures MEB de la figure 4.10, la rugosité de la couche de phtalocyanine a été évaluée plus faible. A partir d'un processus d'estimation par dichotomie, la rugosité de la couche de phtalocyanine a été estimée à $R_a = 3.2$ nm. Ces résultats sont illustrés par la figure 4.11. Nous constatons qu'il est plus difficile dans ce cas d'avoir une concordance parfaite entre les mesures expérimentales et les courbes théoriques, l'écart est plus important que pour la figure 4.8. Pourtant, nous avons tout de même une estimation correcte des positions de résonance et des points de croisement, et c'est l'amplitude des courbes (surtout celle de l'ordre -1 proche de l'incidence de Littrow) qui s'éloigne du modèle.

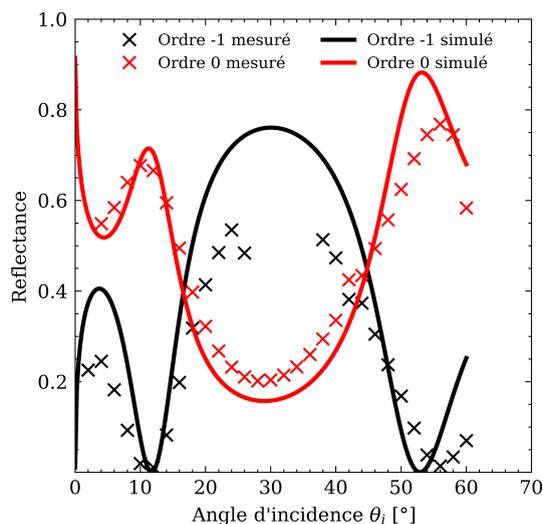


FIGURE 4.11 – Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d’or recouvert de phtalocyanine de cuivre (réseau (R_2)) présenté dans le tableau 4.2 et mesuré à l’AFM sur la figure 4.9 superposée aux courbes théoriques en prenant en compte la rugosité (R_a de 4.5 nm pour la couche d’or et R_a de 3.2 nm pour la couche de phtalocyanine).

4.2.2.3 Réseau recouvert d’indigo (R_3)

Pour l’étude de l’ozone, un réseau (réplique) recouvert d’indigo est utilisé, comme spécifié dans le cahier des charges du projet CAPTAIN. Nous avons, de ce fait, fabriqué un réseau, recouvert d’or et d’une couche de 35 nm d’indigo. Les caractéristiques de ce réseau sont résumées dans le tableau 4.3.

Paramètre	Valeur
Période	850 nm
Profondeur	205 nm
Épaisseur d’or	120 nm
Couche fonctionnelle	Indigo
Épaisseur couche fonctionnelle	35 nm

TABLE 4.3 – Paramètres du réseau d’or avec une couche fonctionnelle d’indigo (R_3).

Comme précédemment, nous avons caractérisé ce réseau par AFM, le résumé de ces mesures est présenté sur la figure 4.12. Bien que cette réplique ait une profondeur moindre que la réplique utilisée avec la phtalocyanine, la forme du profil du réseau est comparable à celle de la figure 4.9, avec la même amplitude relative des pics de la transformée de Fourier rapide, caractérisant un profil proche d’un sinus.

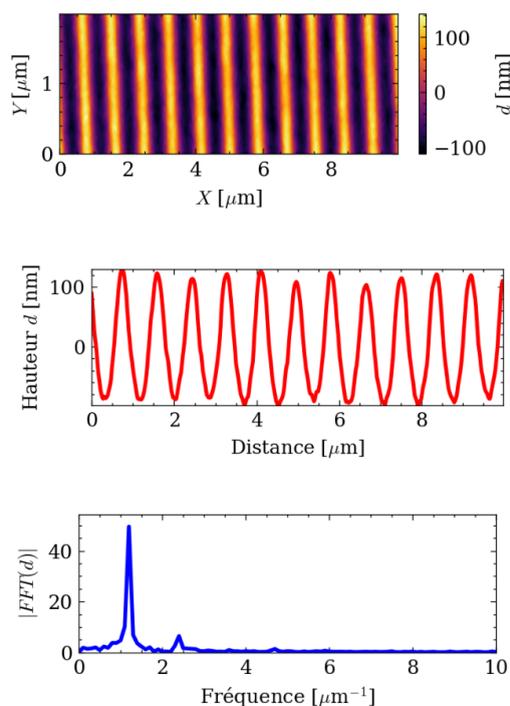


FIGURE 4.12 – Mesures AFM en topographie (couleur fonction de la hauteur mesurée) puis profil sur une ligne horizontale et transformée de Fourier rapide du profil du réseau d'or recouvert d'une couche d'indigo (R_3) du tableau 4.3.

La réponse angulaire de ce réseau (R_3) pour les ordres 0 et -1 est ensuite tracée sur la figure 4.13. Cette réponse montre la forme d'un switch caractéristique. Contrairement aux mesures switch du réseau d'or seul (figure 4.5), l'ordre 0 ne descend pas à une valeur très basse en incidence de Littrow θ_L (vers 30° d'angle d'incidence) ce qui n'est pas non plus le cas pour le réseau d'or recouvert de phtalocyanine de cuivre (R_2). La position angulaire pour laquelle la mesure sous gaz sera faite par la suite (en section 4.4.2.4), est choisie à 48° d'incidence, point de croisement des intensités mesurées des ordres 0 et -1.

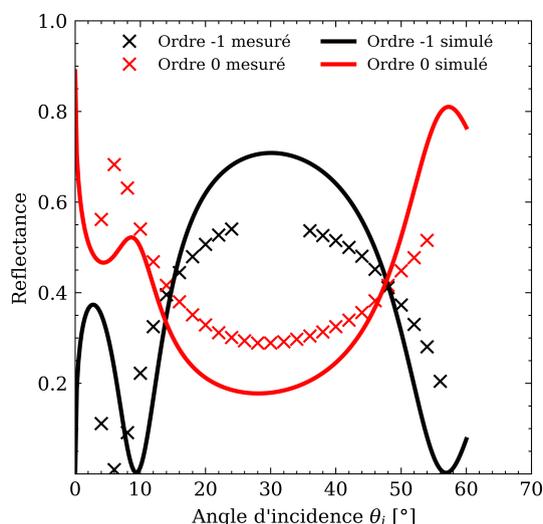


FIGURE 4.13 – Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d'or recouvert d'indigo (R_3) présenté dans le tableau 4.3 et mesuré à l'AFM sur la figure 4.12 superposée aux courbes théoriques en prenant en compte la rugosité (R_a de 4.5 nm pour la couche d'or et R_a de 3.2 nm pour la couche d'indigo).

4.2.2.4 Résumé des caractéristiques des réseaux sélectionnés

Nous pouvons alors constater la disparité dans les profondeurs des répliques, ayant une différence d'environ 10 nm entre le réseau qui a été recouvert de phtalocyanine de cuivre et ce réseau recouvert d'indigo. Nous avons rassemblé dans le tableau 4.4 les paramètres des réseaux étudiés jusqu'alors et dont deux (les réseaux (R_2) et (R_3)) seront utilisés par la suite.

Paramètre	(R_1)	(R_2)	(R_3)
Période	850 nm	850 nm	850 nm
Profondeur	225 nm	215 nm	205 nm
Épaisseur d'or	120 nm	120 nm	120 nm
Couche fonctionnelle	Sans	CuPc	Indigo
Épaisseur couche fonctionnelle	N.A.	35 nm	35 nm
Angle de fonctionnement (second point de croisement)	50°	41°	48°

TABLE 4.4 – Récapitulatif des paramètres des trois réseaux étudiés ainsi que leurs angles de fonctionnement expérimentaux.

Une fois ces caractérisations effectuées, nous allons pouvoir passer à la quantification de la sensibilité du réseau recouvert avec couche de phtalocyanine (R_2) à une modification de l'indice de réfraction du milieu extérieur. Pour cela nous allons nous placer au second point de fonctionnement de la figure 4.11 (vers 40° d'angle d'incidence) et mesurer la réponse optique de la structure diffractive.

4.3 Tests en pression dans l'air

Nous nous intéressons dans un premier temps à la réponse du capteur à une variation d'indice de réfraction du milieu environnant le réseau via une variation de pression en créant une dépression dans une enceinte contenant le réseau. L'avantage de cette méthode est d'avoir un moyen simple de faire varier l'indice de réfraction de l'air sur une large gamme possible (des variations d'indices atteignables sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} pour une variation de pression modérée, de l'ordre de 800 mbar). Les équations d'Eidlén [240] permettent d'obtenir la variation d'indice de réfraction de l'air en fonction de la variation de pression, qui est une quantité aisément mesurable. Ces équations sont rassemblées dans l'équation ci-après (équation (4.1)) :

$$n_{Pr} = 1 + 10^{-8} \times \left(8343.05 + \frac{2406294}{130 - 1/\lambda^2} + \frac{15999}{38.9 - 1/\lambda^2} \right) \times \frac{P}{96095.43} \times \frac{1 + 10^{-8}(0.601 - T \times 0.00972)P}{1 + T \times 0.0036610} \quad (4.1)$$

Avec n_{Pr} l'indice de réfraction de l'air à la pression P (en Pa), λ la longueur d'onde d'étude en μm et T la température en °C. L'utilisation de cette équation nous permet de tracer la variation de l'indice de réfraction de l'air $\Delta n_{Pr} = n_{Patm} - n_{Pr}$ (n_{Patm} l'indice de l'air à la pression atmosphérique P_{atm} , n_{Pr} indice de réfraction de l'air à une pression P) en fonction de la différence de pression $\Delta P = P_{atm} - P$ pour une longueur d'onde de 850 nm (figure 4.14). Le calcul a aussi été effectué pour des températures allant de 0 à 50 °C mais à pression constante la différence n'est qu'à peine visible graphiquement et ces courbes ne sont donc pas représentées. Il est aisé dans un premier temps de constater que la variation maximale d'indice atteignable en faisant le vide (à $P = 0$ mbar) est d'environ

4.3. TESTS EN PRESSION DANS L'AIR

$3 \cdot 10^{-4}$ RIU (**R**efractive **I**ndex **U**nit). C'est donc la plage maximale sur laquelle nous pourrions tester notre capteur. De plus, ce graphique montre que, si nous nous intéressons aux caractéristiques du capteur pour de faibles variations d'indice, la plage de pression à considérer est elle aussi très faible, l'application numérique montre qu'une variation d'indice de 10^{-6} RIU correspond à une variation de pression de 3 mbar. Il est donc plus intéressant d'étudier le capteur dans une plage plus grande et d'en déduire les résultats à faible variation de pression/variation d'indice que d'essayer d'étudier directement ces faibles variations.

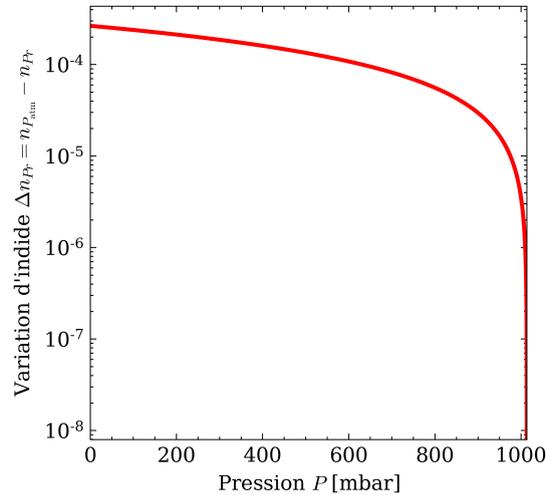


FIGURE 4.14 – Variation de l'indice de réfraction de l'air Δn_{Pr} (échelle logarithmique) à la pression P en fonction de la pression par rapport à sa valeur à pression atmosphérique P_{atm} pour une longueur d'onde de 850 nm à une température de 25 °C (calculée à partir de l'équation (4.1)).

L'article [240] présente aussi des équations prenant en compte l'humidité de l'air, via la pression de vapeur saturante, dans le calcul de l'indice de réfraction de l'air. Tout comme pour la température, l'application numérique dans les conditions expérimentales qui sont les nôtres ne montrent aucun changement significatif visible graphiquement sur la valeur d'indice en fonction de l'humidité et n'est donc pas présenté. La variation d'humidité sera par contre prise en compte dans les calculs de réponse du capteur pour avoir la réponse la plus proche possible de la réalité et ainsi ne pas faire d'erreur dans le calcul de la sensibilité.

4.3.1 Banc de mesures

Le banc de mesure de la réponse du capteur à un changement d'indice (ou de pression) du milieu extérieur est fixe (aucune partie mobile durant la mesure) et est constitué d'une arche supportant la diode laser de référence FP-D-850-5M-C-C (avec le polariseur et le diaphragme) et deux modules de photodiodes (avec des photodiodes de référence BPW34FA). Le fait de n'avoir aucune partie mobile permet de s'affranchir de nombreuses difficultés présentes avec d'autres types de montage. Ce banc est présenté sur la photographie de la figure 4.15.

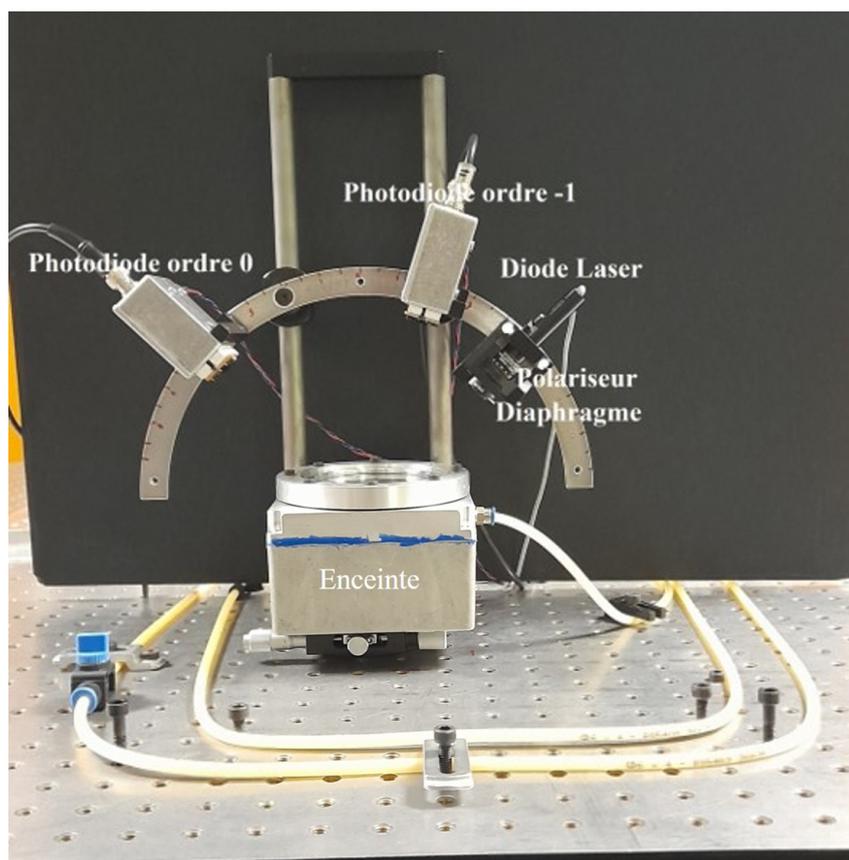


FIGURE 4.15 – Photographie du banc de mesure en pression avec l’enceinte où le vide est fait contenant le réseau de diffraction. La diode laser avec un polariseur et un diaphragme à droite et les deux modules de photodiodes permettent la mesure d’une tension proportionnelle à l’intensité optique.

L’avantage de ce banc est qu’il est stable durant la mesure. Il offre une versatilité pour pouvoir s’adapter aux différentes réponses optiques des transducteurs. Un point important du réglage de ce montage est de s’assurer que l’arche est bien positionnée en hauteur, en plaçant le réseau au centre de son rayon de courbure. En s’assurant de cela, les supports permettent d’avoir, qu’elle que soit leur position sur l’arche, la direction du laser et des photodiodes sur le même point du réseau. Cette grande versatilité permet alors de mesurer la réponse du transducteur avec des points de fonctionnement sur une gamme angulaire importante. Le réseau de diffraction est orienté à l’aide d’une platine de rotation de manière à illuminer celui-ci en polarisation TM et aussi s’assurer de l’incidence purement colinéaire.

La descente en pression se fait via le circuit de vide au laboratoire, celui-ci ne permet pas de descendre très bas en vide (environ 200 mbar de pression au minimum) mais cela n’est pas nécessaire dans notre expérimentation. De plus, l’utilisation de ce vide permet de s’abstenir d’utiliser une pompe de table et donc d’éviter de possibles vibrations parasites que présentent ce type de machines. Le dispositif donne accès à la mesure de la pression via un capteur de pression différentielle (de référence MPX5100DP) et est équipé d’un capteur couplé de température et d’humidité relative (de référence HC2A-S). Ces informations sur les propriétés physiques de l’air dans l’enceinte durant la mesure permettent de remonter plus fidèlement à la variation d’indice de l’air via les équation d’Edlén présentées précédemment (équation (4.1)).

L’enregistrement des signaux est schématisé sur la figure 4.16 où les différentes étapes sont décrites. Les photodiodes, le capteur de pression et le capteur couplé d’humidité (HR%) et

4.3. TESTS EN PRESSION DANS L'AIR

de température fournissent des tensions de sortie envoyées sur un convertisseur analogique numérique (de référence NI 9215) connecté à un ordinateur. L'acquisition des tensions et la visualisation des grandeurs mesurées sont réalisées avec un programme LabVIEW ad hoc.

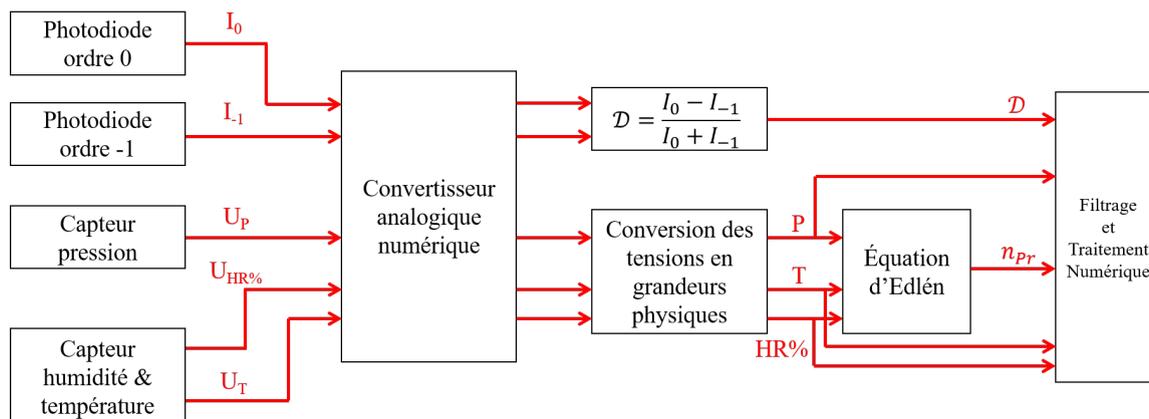


FIGURE 4.16 – Schéma du processus d'enregistrement et de traitement des signaux pour la mesure de pression.

Une fois ces tensions acquises, la différence normalisée des ordres -1 et 0 est calculée directement par les tensions des photodiodes, alors que les grandeurs de température, humidité et pression sont calculées à partir des données constructeurs des capteurs. Toutes ces quantités physiques sont alors introduites dans le modèle d'Edlén pour permettre le calcul de l'indice de réfraction de l'air. Enfin, tous les signaux sont traités numériquement. Les grandes étapes de ce traitement numérique sont plus largement détaillées dans la section 2.4.1 du chapitre 2 et appliquées pour le processus de mesure de variations d'indice dans la section suivante 4.3.2.

4.3.2 Traitement numérique

Une étape importante du processus de mesure est le traitement numérique des signaux enregistrés pendant le cycle, qui se doit d'être le plus robuste possible. Il est donc basé sur une interaction minimale de l'opérateur et utilise un traitement numérique à partir des données expérimentales directement enregistrées et des paramètres temporels. Pour une meilleure caractérisation de la structure diffractive en tant que capteur, il est préférable de travailler sur un cycle unique :

- Départ à pression atmosphérique et mesure durant plus d'une seconde à ce palier,
- Descente en pression jusqu'à une quasi-stabilisation de la valeur en pression,
- Remontée progressive jusqu'à la pression atmosphérique.

L'ensemble des grandeurs mesurées est visualisé : signaux photodiodes (intensité des ordres 0 et -1), température et pression au sein de l'enceinte. Le calcul de la différence normalisée est directement affiché (figure 4.17).



FIGURE 4.17 – Les deux onglets de l’interface utilisateur du programme LabVIEW développé au Laboratoire Hubert Curien pour les mesures en pression.

Les différentes étapes du cycle de pression sont présentées sur la figure 4.18.

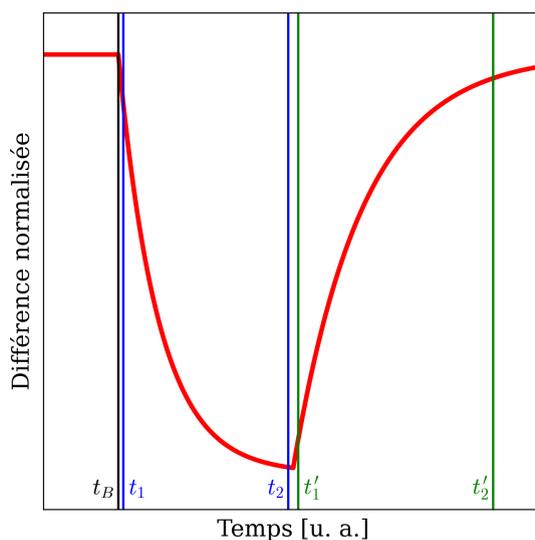


FIGURE 4.18 – Schéma explicatif de la mesure optique de la pression avec les différentes étapes du cycle et les temps d’intérêt.

Une fois les zones visualisées et les temps caractéristiques donnés par l’utilisateur, le programme (sous Python) effectue tout le traitement automatiquement. Dans un premier temps, un filtrage passe-bas par moyenne glissante de la différence normalisée est utilisé pour diminuer le bruit et donc augmenter, au final, la limite de détection. Cette étape est détaillée au chapitre 2 dans la section 2.4.1. Ensuite, le bruit de la différence normalisée est calculé par la mesure de l’écart-type du signal sur la première zone (entre $t = 0$ s et $t = t_B$). Puis, l’étude sur une zone de croissance ou décroissance (entre $t = t_1$ et $t = t_2$ ou $t = t'_1$ et $t = t'_2$ respectivement) de la pression permet de calculer par une régression linéaire la sensibilité de la réponse ainsi que son incertitude, comme cela a été détaillé au chapitre 2.

4.3.3 Résultats expérimentaux

4.3.3.1 Mesure temporelle de l’indice de réfraction (avec (R_2))

La mesure a été effectuée sur le réseau de diffraction (R_2) présenté dans la section 4.2.2.2 dont les caractéristiques sont résumées dans la table 4.2. Nous nous plaçons alors au second point de fonctionnement de la figure 4.11 à environ 41° d’angle d’incidence. L’encombrement du dispositif de mesure (figure 4.15) fait que nous ne nous sommes pas parfaitement

4.3. TESTS EN PRESSION DANS L'AIR

placés au croisement des deux courbes d'efficacité des ordres du réseau et qu'il reste donc un écart entre l'intensité de l'ordre 0 et celle de l'ordre -1 au début de la mesure.

La mesure au cours d'un cycle de descente et montée en pression se fait à une fréquence d'échantillonnage d'environ 2 kHz pour une moyenne glissante d'une taille de 2000. Par souci de visibilité, les deux signaux de l'ordre 0 et -1 en noir et gris respectivement sur la figure 4.19 (a) sont ramenés à 0 pour $t = 0$ s par un offset ; la différence normalisée est tracée en rouge sur la même courbe. Initialement à $t = 0$ s, le signal de l'ordre 0 est à environ 8.7 V et celui de l'ordre -1 à environ 7 V. Nous voyons que la mesure se fait sur un temps total relativement court (environ 23 secondes) mais qui correspond tout de même à un volume relativement important de données (environ 46000 points de mesure). Ce qui apparaît aussi dans cette mesure est l'effet bénéfique de la différence normalisée, en effet, nous observons à la fin de la descente en pression (vers $t = 10$ s) des oscillations sur les signaux correspondant aux deux ordres. Ces oscillations viennent vraisemblablement d'une vibration sur le banc de mesure mais elles sont presque totalement supprimées sur le signal de la différence normalisée malgré la valeur non égale des intensités diffractées. La figure 4.19 (b) présente sur un même graphique la différence normalisée du signal optique en rouge (axe droit des ordonnées) et le signal de différence de pression en mbar issu du capteur de pression, représenté en noir (axe gauche des ordonnées). Cette figure est représentative du bon suivi de la courbe de la différence normalisée (liée à la mesure optique) par rapport à la mesure de pression. Le petit déphasage temporel qui est parfois visible (toujours inférieur à 1 seconde) peut venir de la différence de localisation de la mesure. En effet, si la mesure optique permet de sonder la surface du réseau de diffraction, la mesure en pression se fait dans le circuit de gaz et est donc délocalisée par rapport à l'enceinte. Ceci expliquerait ce petit décalage temporel (retard) visible entre la courbe de différence normalisée et la courbe de pression.

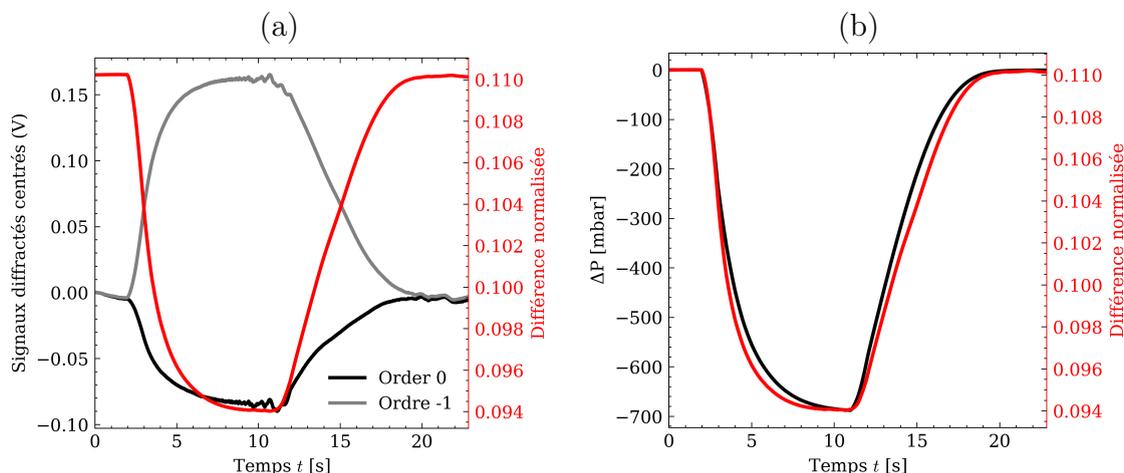


FIGURE 4.19 – (a) Mesure temporelle des signaux des ordres diffractés par le réseau (0 en noir et -1 en gris) ramenés à 0 pour $t = 0$ s et différence normalisée en rouge, (b) Mesure temporelle de la différence normalisée des signaux diffractés \mathcal{D} (en rouge sur l'axe droit) et le signal de différence de pression en mbar (en noir sur l'axe gauche).

Durant la mesure, la température de la pièce a été mesurée ainsi que l'humidité relative de l'air avant et après mise sous vide, permettant ainsi le calcul au cours du cycle de la variation d'indice de réfraction, en fonction de la variation de pression (via l'équation (4.1)). Une fois ce calcul effectué, nous pouvons tracer, en fonction du temps, la variation d'indice calculée à l'aide de la variation de pression et sur la même courbe, le signal de différence normalisée des signaux optiques (figure 4.20). Cela montre que la mesure

optique reproduit bien les variations d'indice déterminées par le calcul et que l'indice suit une courbe identique à celle de la pression sur cette plage de pression considérée.

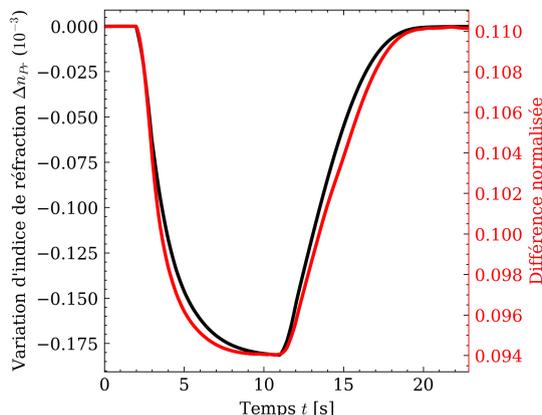


FIGURE 4.20 – Mesure temporelle de la différence normalisée des signaux diffractés (en rouge sur l'axe droit) ainsi que la différence d'indice de réfraction calculée à l'aide de la pression mesurée et de l'équation (4.1) (en noir sur l'axe gauche).

4.3.3.2 Influence du filtre passe-bas sur le bruit

En comparant la courbe de la figure 4.19 à celle de la figure 4.18 présentant schématiquement un cycle de descente/montée en pression nous pouvons déterminer les zones caractéristiques d'études. L'étude du bruit de mesure se fera sur la zone quasi-constante au début de la mesure, sur l'intervalle $t \in [0; 2]$ s (entre 0 et t_B). L'étude de la sensibilité, elle, sera faite sur la remontée en pression après la mise sous vide, soit sur l'intervalle $t \in [12; 20]$ s (entre t'_1 et t'_2).

Recherchons alors maintenant l'influence de la taille du filtre passe-bas (la moyenne glissante) sur ces résultats de mesure (comme cela a été présenté théoriquement au chapitre 2). Nous avons tracé sur la figure 4.21 (a) la mesure temporelle de la pression donnée par le capteur de pression avec plusieurs tailles de fenêtre moyennante (50, 100, 500, 1000, 1500 et 2000 points). Bien que le signal global semble identique, les courbes se différencient plus clairement sur les zones de changement rapide, plus particulièrement au début de la mise en dépression (vers $t = 2$ s) et au début de la remise à la pression atmosphérique (vers $t = 12$ s). Pour étudier cet effet, un zoom des signaux filtrés aux alentours de $t = 12$ s est tracé sur la figure 4.21 (b). Deux effets apparaissent alors : dans un premier temps nous constatons que des petits paliers sont visibles lorsque la fenêtre de filtrage est assez faible (50 et 100 points) et sont ensuite lissés par les autres fenêtres ; ensuite, comme nous pouvions nous y attendre, la mise en pression atmosphérique semble de plus en plus douce au fur et à mesure que la taille de la fenêtre s'agrandit. La plage temporelle d'étude, dans un cas extrême, se réduit alors, car le début et la fin de la courbe de remontée en pression présentent une courbure venant d'évènements antérieurs ou postérieurs (rappelons ici que notre fenêtre de moyenne glissante est centrée, et donc non-causale). Ces courbes semblent donc montrer qu'un compromis est à trouver pour la taille de la fenêtre du filtre : il faut minimiser ces paliers et garder intacte la forme de la courbe. Ici une taille minimale de 500 points (courbe rouge) est à utiliser (correspondant à une moyenne sur un quart de seconde), car elle permet de s'affranchir presque totalement des sauts de pression et il ne faut pas choisir une taille supérieure à 2000 points (en jaune) qui modifie trop la forme générale de la courbe mesurée.

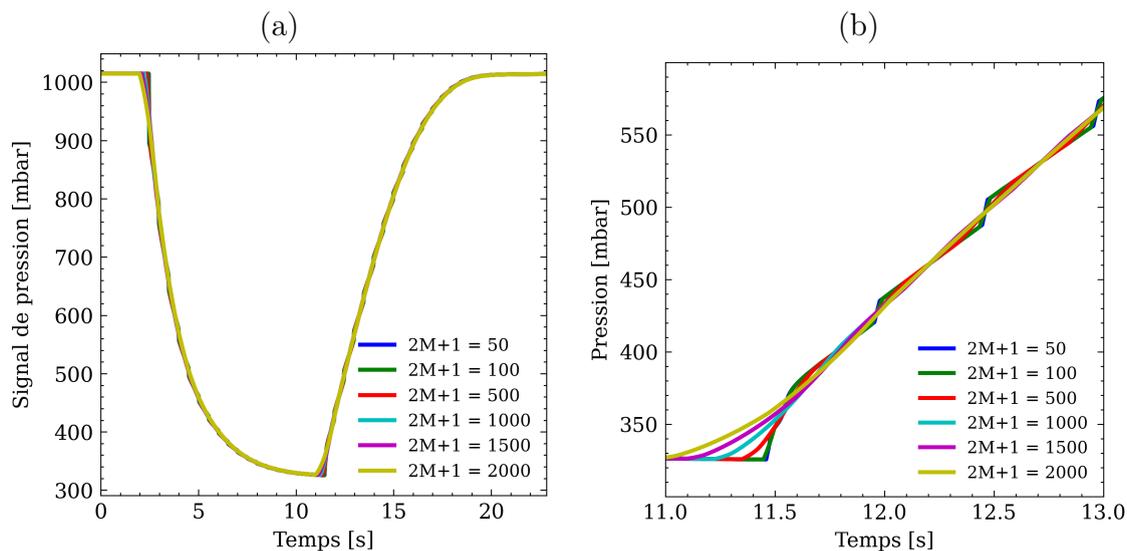


FIGURE 4.21 – (a) Mesure temporelle par le capteur de pression pour différentes tailles de fenêtre du filtre passe-bas (b) Zoom sur le début de la remontée en pression (autour de $t = 12$ s) du signal de pression pour différentes tailles de fenêtre du filtre.

Une fois l'étude sur la forme de la courbe faite, il faut regarder l'effet du filtrage sur la réduction du bruit de mesure. Nous avons alors calculé l'écart-type de la différence normalisée des signaux diffractés sur la zone initiale pour $t \in [0; 2]$ s en fonction de la taille du filtre. Ce résultat est montré sur la figure 4.22 où l'écart-type du bruit est représenté en échelle logarithmique pour un filtre jusqu'à une taille de fenêtre de 2000. Comme nous pouvions nous y attendre, plus le filtre possède une fenêtre large plus l'écart-type du bruit de mesure diminue. Nous constatons aussi que le gain en termes de réduction de bruit par rapport au nombre de calculs est de plus en plus faible au fur et à mesure de l'augmentation de la taille de la fenêtre. Par exemple, en passant d'une taille de fenêtre de filtre de 1 échantillon à une taille de 500, le bruit est diminué d'un facteur 10 et le fait de passer à un filtre de 2000 points diminue le bruit que d'un facteur d'environ 1.7 par rapport à la fenêtre de 500 points. Moyenner des mesures amène en effet à une diminution du bruit par une loi en inverse de la racine du nombre de mesures. Cela doit amener normalement à une réduction du bruit d'un facteur 20 environ pour une moyenne de 500 points, ce qui n'est pas le cas ici. Pour vérifier la loi suivie par le bruit en fonction de la taille du filtre nous avons tracé sur la figure 4.22 la courbe théorique suivant une loi en inverse de la racine carrée (en tirets noirs). Nous constatons alors que si la loi est respectée pour les faibles valeurs, elle ne l'est plus dès que le nombre de points augmente. Une courbe en tirets bleus s'ajustant mieux à la courbe expérimentale, correspondant à une loi en inverse d'une puissance d'environ 0.36, est tracée sur la même figure 4.22.

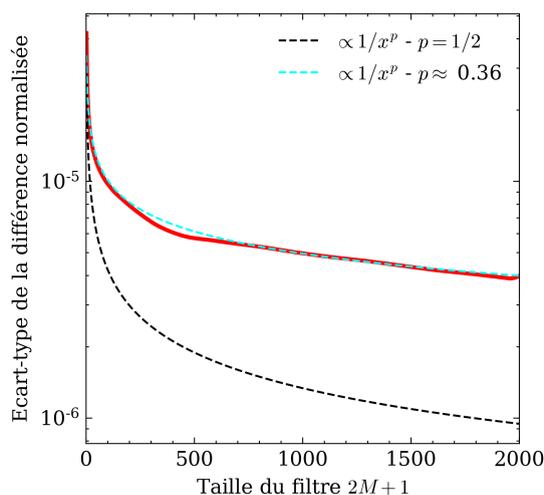


FIGURE 4.22 – Écart-type de la différence normalisée des signaux optiques (représenté en échelle logarithmique en rouge) en fonction de la taille du filtre sur la zone temporelle $t \in [0; 2]$ s de la figure 4.20 et courbe en inverse de la racine carrée (tirets noirs) et en inverse d’une puissance 0.36 (tirets bleus).

Nous pouvons alors nous demander pourquoi la loi suivie est moins bonne qu’une loi robuste et régulièrement utilisée. L’hypothèse privilégiée ici est un manque d’ergodicité au premier ordre de la fonction à moyenner. En effet, la loi en inverse de la racine carrée n’est vraie que s’il y a une stationnarité de la moyenne du processus. Ceci est satisfait pour de nombreux cas en métrologie, par exemple pour la mesure d’une pièce mécanique avec un pied à coulisse. Dans notre cas, la mesure n’est pas stationnaire et, en traçant la différence normalisée (centrée autour de sa moyenne) en fonction du temps sur la plage réduite d’étude du bruit $[0; 2]$ s sur la figure 4.23 nous pouvons tout de suite constater que localement la moyenne n’est pas stable et donc pénalise l’efficacité du filtrage sur le bruit.

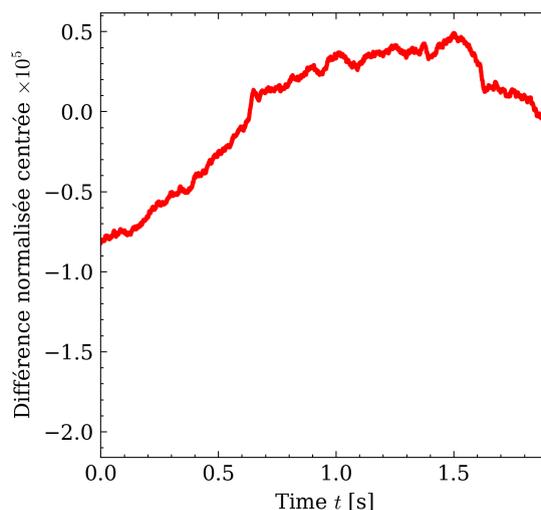


FIGURE 4.23 – Représentation de la différence normalisée centrée autour de sa moyenne en fonction du temps sur la plage d’étude du bruit, pour $t \in [0; 2]$ s.

L’étude de l’écart-type en fonction du temps (calcul de l’écart-type entre 0 et t secondes) sur la plage d’étude ($t \in [0; 2]$ secondes) (graphe non présenté ici) montre que la mesure de l’écart-type se stabilise et donc que la plage d’étude possède une durée suffisante pour estimer ce bruit de mesure. De plus, le calcul de la variance de l’estimateur de l’écart-type

4.3. TESTS EN PRESSION DANS L'AIR

via l'équation (2.23) du chapitre 2 donne une valeur, quelle que soit la taille du filtre, inférieure à 10^{-18} V.

En conclusion, nous avons des conditions à respecter au niveau de la taille du filtre dans cette mesure :

- Le filtre doit avoir une taille inférieure à 2000 points pour ne pas trop changer la forme de la courbe,
- Le filtre doit avoir une taille de fenêtre supérieure à 500 points pour avoir une bonne diminution du bruit et s'affranchir des "sauts" présents sur la courbe de pression.

Nous avons donc, en considérant ces contraintes, une taille de filtre entre 500 et 2000 points, nous verrons alors par la suite si d'autres contraintes apparaissent avec l'estimation de la sensibilité et de la limite de détection.

4.3.3.3 Évaluation de la sensibilité du capteur

Une fois l'étude complète sur le bruit effectuée, correspondant au développement présenté au chapitre 2, nous allons nous intéresser à l'évaluation de la sensibilité du capteur. Pour ce faire, comme mentionné précédemment, nous allons, en accord avec le schéma d'un cycle présenté en figure 4.18, nous intéresser à la plage $t \in [12; 20]$ s. Sur cette plage nous allons tracer la fonction de transfert correspondant à la figure 4.20 (filtrage avec 2000 points), c'est à dire tracer la sortie (la différence normalisée) en fonction du mesurande (la variation d'indice de réfraction, calculé à partir de la pression, température et humidité et de l'équation d'Edlén (4.1)) (figure 4.24). Pour le tracé de la fonction de transfert, nous ne nous intéressons qu'à la méthode directe définie à la section 2.4.2 du chapitre 2, qui donne la sensibilité comme étant le coefficient directeur de la pente de la courbe calculé via une régression linéaire.

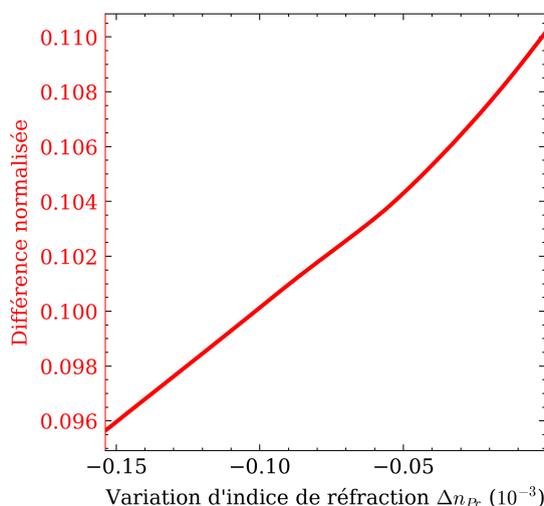


FIGURE 4.24 – Fonction de transfert : sortie (différence normalisée des signaux des photodiodes) en fonction du mesurande (variation d'indice optique), sur la plage $t \in [12; 20]$ s de la figure 4.20.

Nous constatons que la courbe semble plutôt linéaire avec un coefficient de régression R^2 d'environ 0.992, qui qualifie une bonne représentation de la courbe expérimentale par une droite. Le fait que cette courbe définisse une droite montre la linéarité du capteur sur toute la plage de mesure de variation d'indice, donc jusqu'à une variation maximale de l'ordre de $1.5 \cdot 10^{-4}$ RIU.

Une fois cette vérification effectuée la sensibilité est calculée par le coefficient directeur de la droite. Nous avons fait ce calcul ainsi que celui de la variance de cette sensibilité

dans le cas de la méthode directe et de la méthode indirecte en fonction de la taille du filtre passe-bas. Ces résultats sont présentés sur la figure 4.25 et montrent alors une quasi-indépendance de la sensibilité à la taille du filtre (et ce quelle que soit la méthode utilisée), de même que pour les écart-types calculés. Aussi, les résultats de sensibilités pour les méthodes indirecte ($\mathcal{S} \approx 96.6 \text{ RIU}^{-1}$) et directe ($\mathcal{S} \approx 95.8 \text{ RIU}^{-1}$) ne sont pas strictement égaux mais leur différence relative de l'ordre de 0.7% les rend tout à fait comparables. Il peut être intéressant de calculer l'écart-type relatif, calculé à l'aide de l'équation (2.30) pour la méthode directe et par l'équation (2.31) pour la méthode indirecte sur la valeur de la sensibilité. Dans ce cas le calcul conduit à une incertitude (égale à 3 écart-types) de $\pm 0.2\%$, ce qui est très faible pour une mesure de sensibilité. Il est très intéressant ici de constater que le filtrage n'a presque aucun effet sur la sensibilité ou son incertitude, alors qu'une amélioration de la sensibilité ou une diminution de son incertitude en augmentant la taille de la fenêtre du filtre aurait pu être attendue. Mais ce n'est pas le cas et donc, cela permet de s'affranchir d'une contrainte : le choix de la fenêtre ne sera pas un facteur déterminant sur la sensibilité.

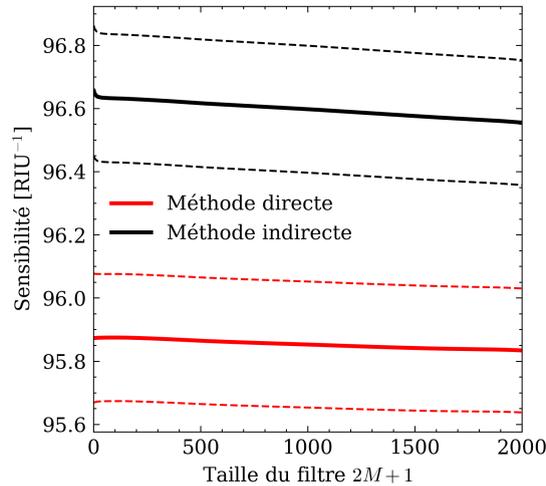


FIGURE 4.25 – Sensibilité pour la méthode directe (courbes rouges) et pour la méthode indirecte (courbes noires), les droites en tirets autour des courbes de sensibilité correspondent à un intervalle de plus ou moins 3 écart-types.

Le calcul de la sensibilité ne donne ici pas de contraintes sur la taille du filtre, en effet la sensibilité du capteur ainsi que son incertitude sont quasi constantes quelle que soit la taille de la fenêtre de filtrage.

4.3.3.4 Évaluation de la limite de détection du capteur

Une fois la sensibilité du capteur calculée expérimentalement ($\mathcal{S} \approx 96 \text{ RIU}^{-1}$) et le bruit de la différence normalisée des signaux des photodiodes σ_N , la limite de détection du système peut être calculée pour une variation d'indice de l'air induite par une variation de pression. Nous avons alors tracé sur la figure 4.26 (a) la limite de détection (LOD) (en échelle logarithmique) calculée à partir de l'équation (2.32) (pour rappel : $\text{LOD} = 3\sigma_N/\mathcal{S}$) en fonction de la taille du filtre à la fois par la méthode directe et par la méthode indirecte utilisées pour le calcul de la sensibilité. Nous observons alors une courbe de même tendance que celle du bruit de mesure de la figure 4.22, ce qui est cohérent au vu de la stabilité de la sensibilité (figure 4.25) et de l'équation permettant de calculer la limite de détection. Cette limite de détection LOD présente des valeurs plutôt encourageantes, systématiquement plus petites que 10^{-6} RIU dès que le signal est un peu filtré, ce qui

4.3. TESTS EN PRESSION DANS L'AIR

rend notre capteur très performant de par sa relative simplicité de mise en œuvre et des éléments d'instrumentation de la mesure. Tout comme nous nous y attendions, les courbes de la méthode directe et de la méthode indirecte sont presque superposées. Si un filtrage de 500 points permet d'atteindre une limite de détection d'environ $2 \cdot 10^{-7}$ RIU, le fait de filtrer jusqu'à 2000 points ne permet même pas de descendre en dessous de 10^{-7} RIU en limite de détection basse. Alors, il paraît peu intéressant d'utiliser des filtrages si importants et une taille de fenêtre de 500 à 1000 points (pour notre fréquence d'échantillonnage d'environ 2 kHz) semble suffisant en termes de performances du capteur sans trop alourdir la charge de calcul.

Pour le moment, nous noterons que la prise en compte des incertitudes n'a pas été faite et nous avons donc représenté la limite de détection associée de son incertitude (calculée via l'équation (2.33)) pour les deux méthodes sur la figure 4.26 (b). Par souci de visibilité, nous nous sommes restreints à une taille de filtre entre 1000 et 1500 points (zone linéaire en échelle logarithmique) et les valeurs d'incertitudes correspondent dans cette figure à plus ou moins 30 écart-types. La très faible incertitude sur la limite de détection peut alors être négligée. En effet, le calcul donne un écart-type de l'ordre de 10^{-9} , soit de l'ordre de 0.6% de la valeur de la limite de détection elle-même.

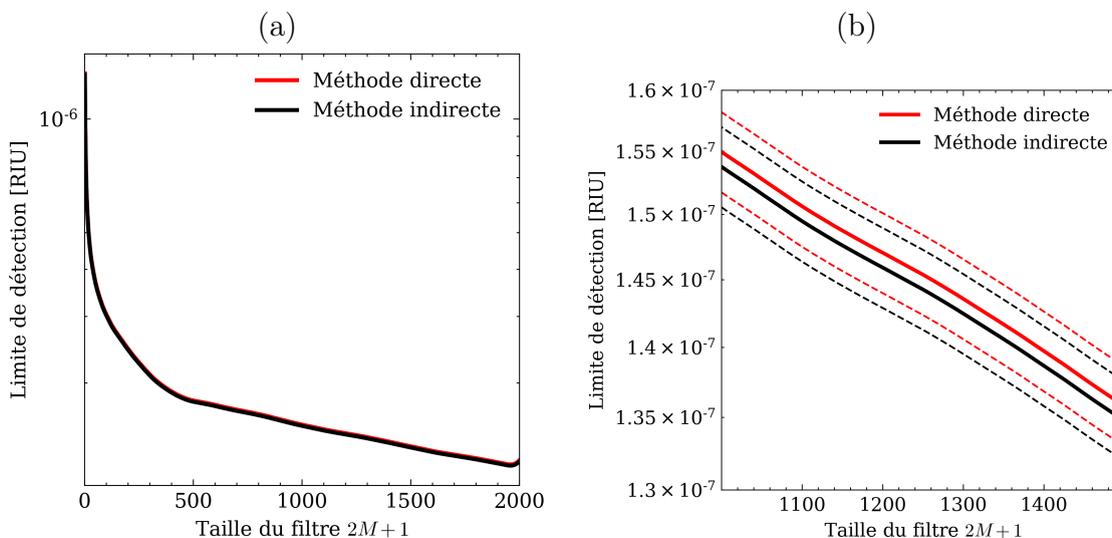


FIGURE 4.26 – (a) Limite de détection (en échelle logarithmique) du capteur optique par méthodes directe et indirecte en fonction de la taille du filtre (b) Zoom de la courbe (a) entre 1000 et 1500 points dans la fenêtre de filtrage avec des traits d'incertitudes (tirets) correspondant à plus ou moins 30 écart-types.

Cette partie a permis de présenter une méthode de caractérisation de nos capteurs en termes de variation d'indice de réfraction de l'air via une variation de pression dans une enceinte. Une explication des méthodes utilisées pour caractériser le capteur d'un point de vue métrologique a été faite préalablement au chapitre 2 et les résultats proprement dit présentés ici permettent alors de réaliser une preuve de concept d'un capteur simple à mettre en œuvre, linéaire sur une plage relativement importante de variation d'indice optique. Il permet, de par sa sensibilité, d'atteindre une limite de détection de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7}$ RIU avec un traitement du signal relativement simple (moyenne glissante sur 1000 points), rivalisant avec d'autres capteurs plasmoniques plus difficiles à mettre en œuvre.

4.3.3.5 Synthèse des résultats en pression

Nous allons ici résumer dans le tableau 4.5, les résultats numériques des caractéristiques du capteur optique pour la mesure de l'indice de réfraction de l'air. Les données sont calculées pour une moyenne glissante sur 1000 points et montrent des résultats très bons pour un tel capteur optique.

Taille fenêtre moyenne glissante	1000 points
Sensibilité[†]	95.85 RIU ⁻¹
Écart-type de la différence normalisée	4.95 10 ⁻⁶
LOD en variation d'indice[†]	1.55 10 ⁻⁷ RIU
LOD en pression^{*†}	74.54 Pa = 0.7454 mbar

TABLE 4.5 – Synthèse des résultats de la mesure sous pression avec une moyenne glissante sur 1000 points. [†] par la méthode directe, * calculée à l'aide de l'équation (4.1) à partir de la valeur du LOD en variation d'indice.

4.4 Tests sous gaz

Une fois les échantillons testés pour vérifier la qualité de leur réponse angulaire et une mesure réalisée sous pression permettant de caractériser leur sensibilité en variation d'indice de réfraction de l'air, les mesures sous gaz ont été effectuées à l'Institut Pascal. Dans un premier temps, nous présentons le banc permettant les mesures sous gaz ciblés (NO₂ et O₃) avant de présenter les résultats obtenus avec les réseaux fabriqués dans le cadre de cette thèse. D'autres gaz interférents, ou des mélanges seront aussi étudiés expérimentalement.

4.4.1 Banc de mesures

Le banc de mesure est localisé à l'Institut Pascal, qui possède une grande maîtrise des mesures sous gaz. Un banc expérimental existant dédié initialement à des mesures conductimétriques a été adapté pour réaliser des mesures avec notre capteur. La partie optique est similaire à celle utilisée pour la mesure de pression présentée au paragraphe 4.3.1 (figure 4.15). En effet, l'arche portant les éléments optiques de la figure 4.15 a été conçue à la fois pour les mesures en pression et en gaz. Un schéma synoptique du banc intégral est présenté sur la figure 4.27 avec la partie optique et la partie du circuit de fluide détaillée dans le paragraphe suivant.

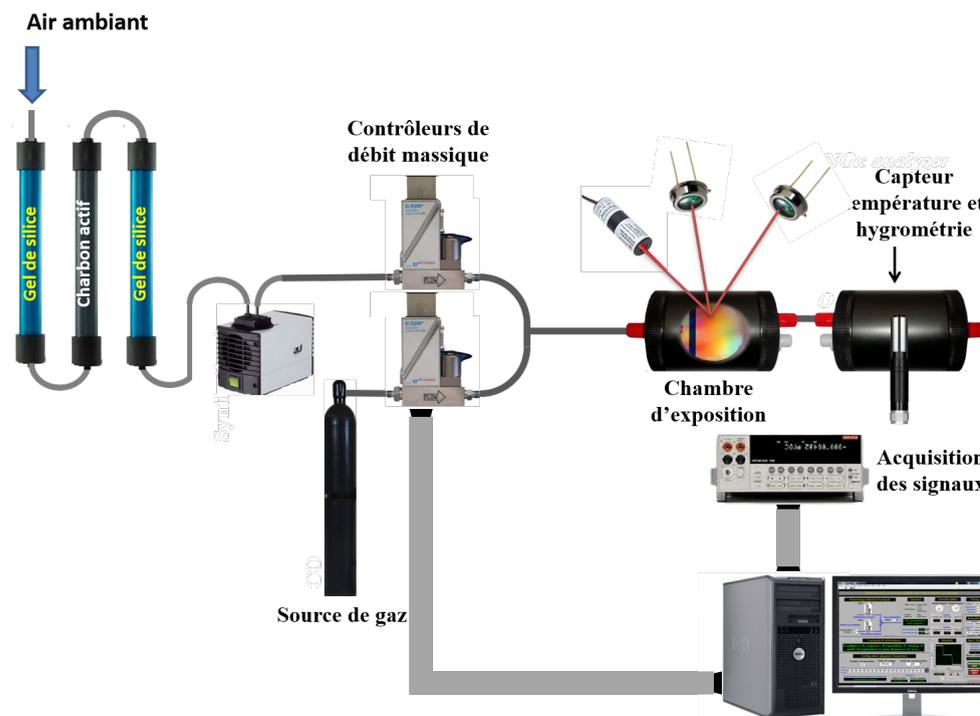


FIGURE 4.27 – Schéma du banc de mesure sous gaz avec la partie optique comprenant la diode laser (DL) et les deux photodiodes associées à l'ordre 0 (PD^0) et l'ordre -1 (PD^{-1}).

Une pompe (de référence N86KT18) va prendre l'air ambiant pour l'amener vers le reste du circuit. En amont de cette pompe, se trouve un système de filtrage en trois parties, tout d'abord un premier filtre en gel de silice va enlever l'humidité de l'air ambiant. Ensuite, un filtre en charbon actif va permettre de filtrer les composants chimiques de l'air par sa grande surface spécifique. Enfin, un second filtre à gel de silice va encore une fois enlever l'humidité résiduelle. Les deux filtres à gel de silice de part et d'autre du charbon actif peuvent, dans un premier temps, paraître redondants. Mais le charbon actif va agir comme une éponge à tout type de composés présents dans l'air, et particulièrement l'eau présente sous forme d'humidité (vapeur). Si un premier filtrage n'est pas effectué en amont, le charbon va se gorger d'eau et perdre ses propriétés filtrantes sur le reste des espèces chimiques. Même avec cette précaution, il va toujours rester un peu d'humidité dans le charbon et le second filtre à gel de silice enlèvera cette humidité de l'air aspiré par la pompe avant son entrée dans le reste du circuit de gaz.

Une fois l'air filtré, la pompe va l'envoyer vers un mélangeur. Il s'agit d'un mélangeur débitmétrique (EL-FLOW de la marque Bronkhorst) contrôlé en tension : il permet de mélanger l'air filtré et asséché, appelé air zéro, entrant et le gaz présent sous pression dans une bouteille de concentration calibrée. Son contrôle en tension (via le logiciel de mesure développé en LabVIEW) permet alors de modifier assez finement la concentration envoyée dans l'enceinte. La pression de la bouteille est de l'ordre de plusieurs bars. Une gamme de concentrations de gaz cible allant de quelques ppb (parties par milliards) à la concentration présente dans la bouteille initialement (de l'ordre de quelques ppm) est accessible en fonction des besoins de la mesure.

Le gaz présent dans la bouteille est donné avec une concentration déterminée diluée dans de l'air synthétique. Cela permet, une fois le mélange réalisé, d'avoir un mélange d'air avec la concentration voulue du gaz cible à tester. Le mélangeur possède un asservissement interne permettant aussi d'avoir une pression fixe en sortie. Comme nous l'avons vu précédemment, le capteur présente une réponse optique aux changements de pression et la stabilité de celle-ci est importante pour que la mesure de concentration de gaz soit la

plus fiable possible. La pression dans le circuit est donc la pression atmosphérique. À la sortie de l'enceinte où se trouve le transducteur optique, un filtre en sortie permet alors d'éliminer les composés chimiques indésirables avant de renvoyer l'air dans la pièce. La pompe peut également faire office de pompe à vide, et comme discuté dans la partie des tests sous pression, ce type de pompe présente des vibrations pouvant être importantes. Il est donc nécessaire de s'affranchir des vibrations que la pompe pourrait engendrer. Le système optique (enceinte et arche de la figure 4.27) est ainsi placé sur une table optique anti-vibrations, pour limiter l'incidence de celles-ci sur la mesure optique.

L'enceinte utilisée pour les mesures sous gaz a été conçue en collaboration entre l'Institut Pascal et le Laboratoire Hubert Curien et fabriquée par le service mécanique de l'Institut Pascal. Elle est miniaturisée par rapport à l'enceinte utilisée pour les mesures en pression (figure 4.15) afin de s'affranchir d'un temps de réponse intrinsèque à son remplissage par le gaz cible et le réseau est placé sur un support central (figure 4.28).

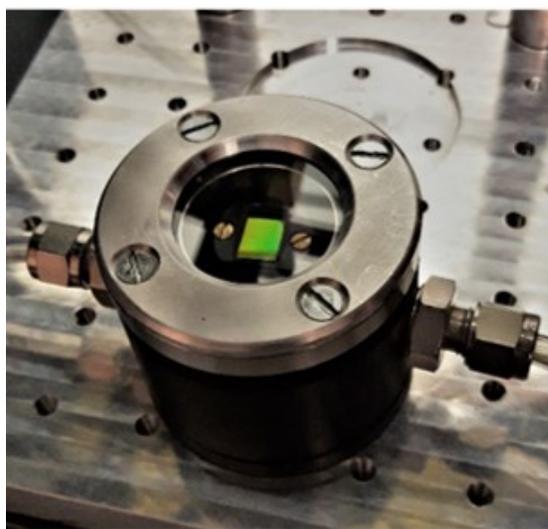


FIGURE 4.28 – Photographie de l'enceinte utilisée pour les mesures sous gaz avec un réseau de diffraction placé en son sein.

L'utilisation d'une arche portant les éléments optiques demande un alignement en hauteur rigoureux. Le réseau doit être placé au centre du rayon de courbure de l'arche, permettant la bonne orientation des éléments optiques, pointant vers le réseau. Comme pour la mesure en angle ou la mesure en pression, la source de lumière (une diode laser à 850 nm de longueur d'onde) est associée à un polariseur pour obtenir une polarisation TM et à un diaphragme pour faire un filtrage spatial du faisceau. Les photodiodes utilisées sont les mêmes que celles des autres mesures, toujours associées à un circuit de transformation courant/tension et disposent d'un filtre optique filtrant la lumière visible et permettant alors de travailler à la lumière, pour faciliter les mesures.

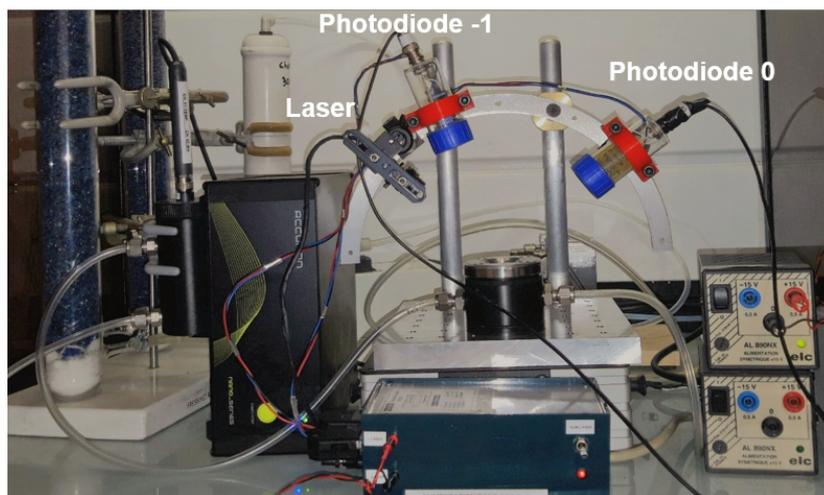


FIGURE 4.29 – Photographie du dispositif complet de mesure sous gaz de l'Institut Pascal associé au schéma de la figure 4.27.

Dans le cas des mesures sous gaz, les dynamiques temporelles sont plus longues par rapport à celles des mesures sous pression. En effet, les temps de réponse des couches fonctionnelles sont beaucoup plus grands que pour une réponse simple en pression, comme cela a pu être vu au chapitre 1. Cela pose alors des problématiques différentes sur l'échantillonnage, et donc sur le filtrage des données. Le fait que certaines mesures durent plusieurs heures dans certains cas, impose la fréquence d'échantillonnage, afin de limiter la taille des fichiers de mesure. De plus, l'appareil de mesure à disposition pour effectuer les mesures optiques (signaux des photodiodes) est un multimètre Keithley 2700 contrôlé par un logiciel LabVIEW et présente l'inconvénient de ne pas posséder une très grande fréquence d'échantillonnage maximale. Comme présenté en section 2.4.1, les possibilités de filtrage dépendent grandement de la fréquence d'échantillonnage et si la fréquence d'échantillonnage est faible, les filtrages ne seront pas optimaux. Dans le cas d'une fréquence d'échantillonnage limitée, la fréquence de coupure devient un facteur limitant par rapport au cas de la mesure de pression. En effet, la figure 2.46 montre qu'avec une fenêtre de filtrage de taille $2M + 1 = 5$ points, nous avons déjà une fréquence de coupure égale à environ $1/10^e$ de la fréquence d'échantillonnage. Des périodes d'échantillonnage de l'ordre de la seconde au minimum sont choisies par la suite, diminuant ainsi les performances du filtrage. Toutes les mesures sont présentées pour une fréquence d'échantillonnage de 0.25 Hz environ, donc environ un point de mesure toutes les 4 secondes.

Le banc de mesure ainsi décrit avec son fonctionnement, les résultats expérimentaux des mesures effectuées sont présentées dans le paragraphe suivant.

4.4.2 Résultats expérimentaux

Si de nombreux travaux sont présents dans la littérature sur les couches de phtalocyanine de cuivre en mesures conductimétriques ou piézoélectriques, nous avons vu au tableau 1.2 (section 1.5.1 du chapitre 1) que peu le sont en mesures optiques (dans le cas de la détection de NO_2). Les résultats des mesures sous gaz avec le capteur sont présentés ici et se déclinent en plusieurs parties suivant les différents gaz et les couches fonctionnelles. Avant chacune des courbes présentées dans la suite, le capteur est systématiquement testé en pression (avec une très grande période d'échantillonnage et sans analyse postérieure) pour vérifier que le réseau (R_2 ou R_3) et les éléments optiques sont bien positionnés, ces tests ne seront pas présentés dans cette partie (déjà présenté à la section 4.3 pour le réseau (R_2)).

Ces courbes expérimentales correspondent à des résultats préliminaires, demandant des investigations expérimentales plus précises pour comprendre les mécanismes et caractériser au mieux la sensibilité du capteur.

4.4.2.1 Exposition au dioxyde d'azote NO_2 (réseau (R_2))

Le réseau testé (R_2) est donc le réseau avec une couche de phtalocyanine de cuivre présenté au tableau 4.2 et étudié angulairement en sous-section 4.2.2.2 et sous pression au paragraphe 4.3. Le point de fonctionnement se situe à un angle d'incidence de 41° . Les premières mesures à l'exposition au dioxyde d'azote ont été faites aux concentrations choisies par l'équipe de l'Institut Pascal pour les mesures conductimétriques, de l'ordre de quelques dizaines de ppb. Il a été très vite observé que le système n'a pas présenté de réponse optique à de telles concentrations. Nous avons alors changé la bouteille pour passer à des concentrations au dessus de cet ordre de grandeur, au niveau de la dizaine de ppm.

L'échantillon a été exposé à deux concentrations différentes de NO_2 de 50 ppm pendant 5 minutes, suivie de 5 minutes sous air seul et enfin une exposition pendant 5 minutes à une concentration de 100 ppm de NO_2 . Le résultat de la mesure optique, la différence normalisée non-filtrée, est présenté sur la figure 4.30. Sur cette figure les traits verticaux bleus correspondent à une introduction d'air et les traits noirs à une introduction de gaz (NO_2).

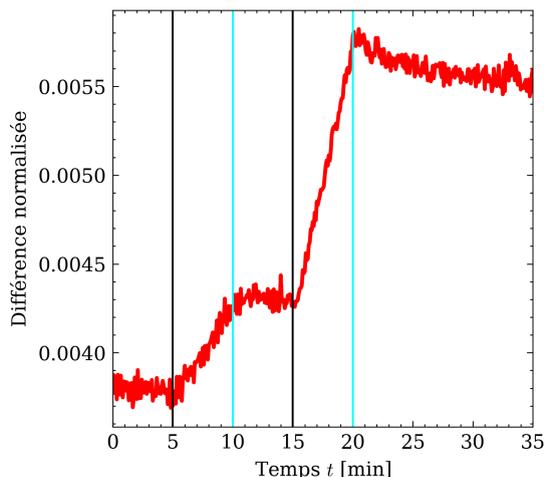


FIGURE 4.30 – Courbe de réponse optique du réseau (R_2) à une double exposition à 50 puis 100 ppm de NO_2 pendant 5 minutes, entrecoupée de 5 minutes d'exposition sous air (droites bleues : introduction d'air, droites noires : introduction de gaz).

Nous pouvons constater qu'il existe une réponse de la couche à de hautes concentrations de NO_2 (> 50 ppm). Pour rappel, le tableau 1.1 à la section 1.2.1 de ce manuscrit, présente les limites préconisées par l'OMS pour l'exposition au NO_2 avec une limite donnée de 13.3 ppb. Ce qui est bien en-deçà de la concentration utilisée dans l'expérience ici. En outre, après exposition, on remarque que les signaux des ordres 0 et -1 ne reviennent pas à leur valeur initiale mesurée avant la phase d'exposition, cela s'explique par la grande concentration utilisée, demandant des temps très longs sous air (avec possiblement un petit chauffage des couches) pour désorber le gaz de la couche. L'écart-type de la mesure permet de déduire l'incertitude sur la mesure de la différence normalisée sur les 5 premières minutes (avant la première introduction de gaz) après un filtrage. Nous avons choisi ici un filtrage de 30 points, ce choix, empirique, permettant de ne pas modifier de façon

significative la forme de la mesure tout en diminuant le bruit de mesure. Le signal filtré par une moyenne glissante de fenêtre de taille $2M + 1 = 30$ points est présenté sur la figure 4.31 (a). Nous voyons bien une réduction du bruit de mesure tout en maintenant la forme de la courbe globalement équivalente. Comme pour la sous-section 4.3.3.2, une étude de l'écart-type cumulé permet de savoir si l'estimation de l'incertitude de mesure présente un biais important. Ceci est présenté sur la figure 4.31 (b) et nous constatons une quasi-stabilisation de cet écart-type cumulé. Dans ce cas nous obtenons alors un écart-type sur la mesure de la différence normalisée d'environ $9.4 \cdot 10^{-6}$, qui est donc cohérent avec les résultats de mesures en pression.

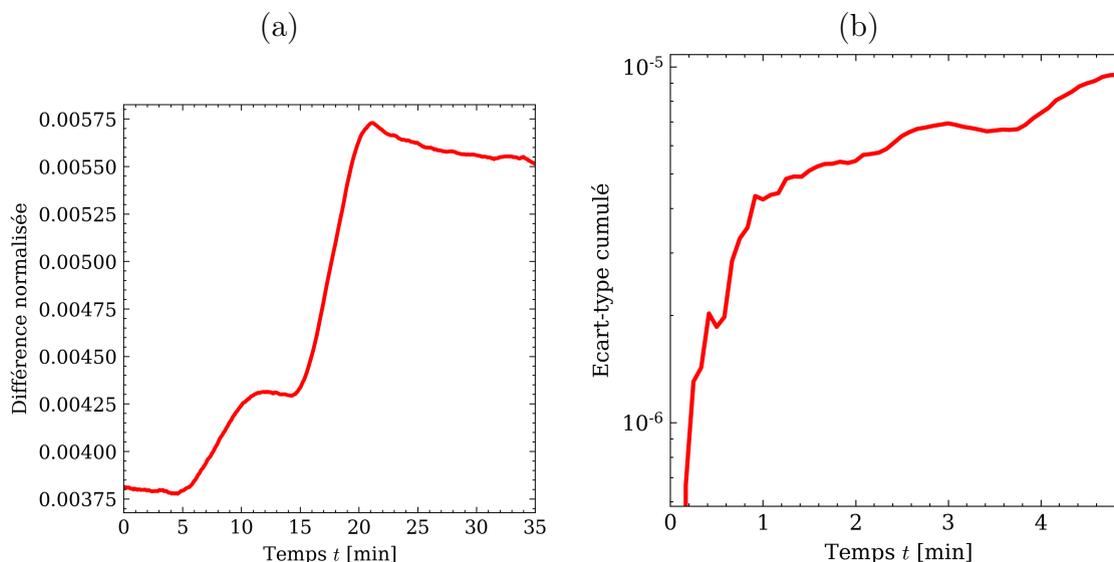


FIGURE 4.31 – (a) Courbe filtrée de la mesure de la figure 4.30 avec une moyenne glissante d'une fenêtre de filtre de taille 30 points (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).

Même si ces résultats sont limités aux grandes valeurs de concentration pour le moment et donc une faible sensibilité, ils montrent tout de même une réponse optique du capteur à une exposition au gaz NO_2 . Pour avoir une évaluation de la sensibilité de cette structure, nous pouvons étudier sa fonction de transfert sur deux points de mesures de concentration (50 ppm et 100 ppm). Dans ce cas, l'amplitude des sauts de la différence normalisée suite à une exposition est considérée. Les deux sauts de la différence normalisée associés chacun à une valeur de concentration vont donner deux points qui vont permettre d'estimer la sensibilité du capteur. L'utilisation des données du graphique 4.31 (a) donne alors une sensibilité de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$. Pour évaluer ensuite la limite de détection nous pouvons remarquer que les deux points de mesures conduisent par interpolation à une valeur à l'origine non-nulle de la fonction de transfert. Alors, la limite de détection, en considérant que la réponse est linéaire sur la plage considérée (jusqu'à une concentration de 100 ppm) correspond à environ 20 ppm. Ceci reste très hypothétique et devra être confirmé de manière plus approfondie dans de prochaines études.

4.4.2.2 Exposition à un mélange NO/NO_2 (réseau (R_2))

Le réseau testé ici (R_2) est le même que précédemment, avec le même point de fonctionnement de 41° . Il est utilisé pour la détection du monoxyde d'azote NO . Le but ici est d'étudier qualitativement la réponse de la couche de phtalocyanine de cuivre à un composé radicalaire. Ce gaz n'étant pas stable dans l'air, l'exposition a été faite en réalité avec un mélange de NO et de NO_2 . En effet, le monoxyde d'azote est un composé qui

s'oxyde dès son contact avec l'oxygène de l'air et il se transforme alors petit à petit en dioxyde d'azote. Dans notre cas la production de monoxyde d'azote a été effectuée en incorporant de la poudre de cuivre dans une fiole contenant de l'acide nitrique (HNO_3) et connectée au circuit de gaz. La réaction du cuivre et de l'acide nitrique va alors produire du monoxyde d'azote, qui sera transformé ensuite en dioxyde d'azote au contact avec l'air de l'enceinte et du circuit de gaz. Les courbes de concentration de ces deux gaz dans le circuit en fonction du temps ont été tracées sur la figure 4.32 à l'aide système simplifié d'équations différentielles et en considérant une réponse égale pour les deux gaz NO et NO_2 . La première équation du système 4.2 exprime que la concentration en NO_2 vient du NO et qu'elle diminue avec le temps. La deuxième équation de ce système montre que la concentration en NO augmente tant que la valeur limite totale n'est pas atteinte et qu'elle diminue en continuant en se transformant en NO_2 . Les deux autres équations du système sont utilisées quand le NO arrête d'être produit.

$$\left\{ \begin{array}{l} \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 3[\text{NO}](t) - [\text{NO}_2](t) \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 8[\text{NO}](t) - 3[\text{NO}](t) \end{array} \right. , \text{ si } [\text{NO}] < 1 \text{ et } t > t_0 \\ \\ \left\{ \begin{array}{l} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 3[\text{NO}](t) - [\text{NO}_2](t) \\ \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -3[\text{NO}](t) \end{array} \right. , \text{ sinon} \end{array} \right. \quad (4.2)$$

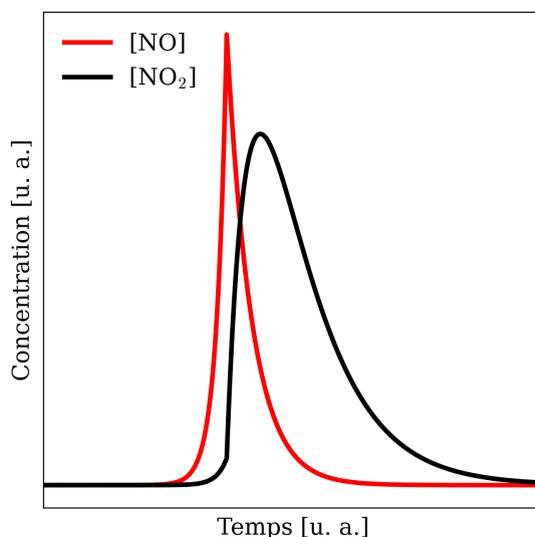


FIGURE 4.32 – Courbes schématiques de la concentration du monoxyde d'azote NO (en rouge) et du dioxyde d'azote NO_2 (en noir) en fonction du temps.

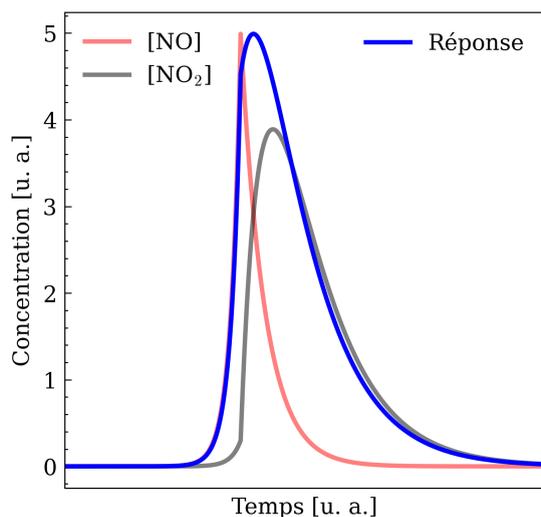


FIGURE 4.33 – Courbes schématisées de la concentration en fonction du temps du monoxyde d’azote NO en rouge et du dioxyde d’azote NO₂ en gris et la réponse aux gaz en bleu.

Ce modèle très simplifié, permet tout de même de visualiser ce qui se passe durant une mesure globale des concentrations deux gaz, ce qui est vérifié ci-dessous avec le banc de mesure utilisant le réseau (R_2).

En effet, la figure 4.34 présente un résultat d’une mesure sous gaz (non-filtré) semblable au modèle simplifié présenté sur la figure 4.33. Cependant la réponse mesurée diffère du modèle car il n’y a pas de retour à l’équilibre, tout comme sur les mesures sous dioxyde d’azote seul. Il semble alors que la couche de phtalocyanine de cuivre est sensible non seulement au dioxyde d’azote, mais aussi au monoxyde d’azote, un composé radicalaire. Cette mesure étant présentée ici uniquement pour démontrer la sensibilité au monoxyde d’azote, la valeur de cette sensibilité de la couche à chacun des deux gaz n’est pas étudiée et les investigations n’ont pas été poursuivies dans le cadre de ces travaux de thèse.

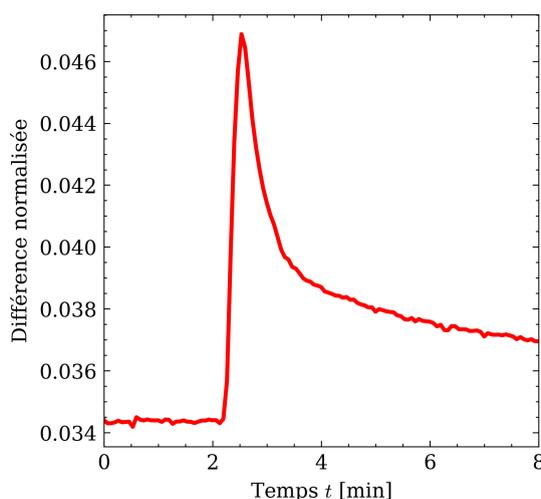


FIGURE 4.34 – Réponse optique du réseau (R_2) à une double exposition NO/NO₂.

4.4.2.3 Exposition au NH₃ (réseau (R_2))

4.4.2.3.1 Essai préliminaire

Il est connu que les couches de CuPc peuvent aussi avoir une sensibilité au NH₃ et donc être utilisées comme capteur de cette espèce chimique [241-245]. Une mesure préliminaire

à l'aide du même réseau que précédemment, le réseau (R_2), a été effectuée pour trois différentes concentrations de NH_3 (20, 30 et 40 ppm). La réponse optique est présentée sur la figure 4.35. Comme pour la figure 4.30, nous avons tracé en traits noirs l'injection de gaz et en traits bleus l'injection d'air. La réponse est cumulative : les niveaux sous air ne reviennent jamais au niveau de base dans le laps de temps choisi (10 minutes) entre l'introduction d'air et la réinjection de NH_3 . Cette irréversibilité s'explique par une désorption incomplète de molécules de NH_3 , puisque la désorption n'est pas thermiquement activée (les mesures sont à température ambiante).

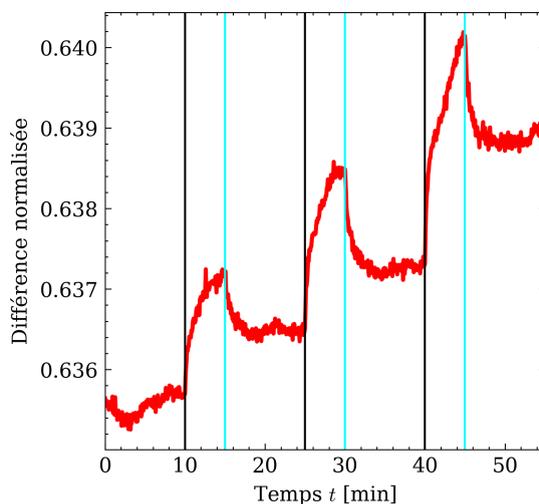


FIGURE 4.35 – Courbe de réponse optique à des expositions successives à 20-30-40 ppm de NH_3 pendant 5 minutes entrecoupées de 10 minutes d'exposition sous air (droites bleues : introduction d'air, droites noires : introduction de gaz).

En effectuant un filtrage des mesures avec une fenêtre de 71 points, la réponse optique sur 4.36 (a), présente moins de bruit mais la même forme globale. L'écart-type cumulé sur la figure 4.36 (b) montre une non stabilisation du calcul provenant de la stabilité initiale de la courbe de réponse (figure 4.36 (a)), entre 0 et 10 minutes, intervalle de temps pendant lequel a été effectuée l'étude du bruit. L'écart-type obtenu de $1.4 \cdot 10^{-4}$ reste du même ordre de grandeur que pour les mesures précédentes.

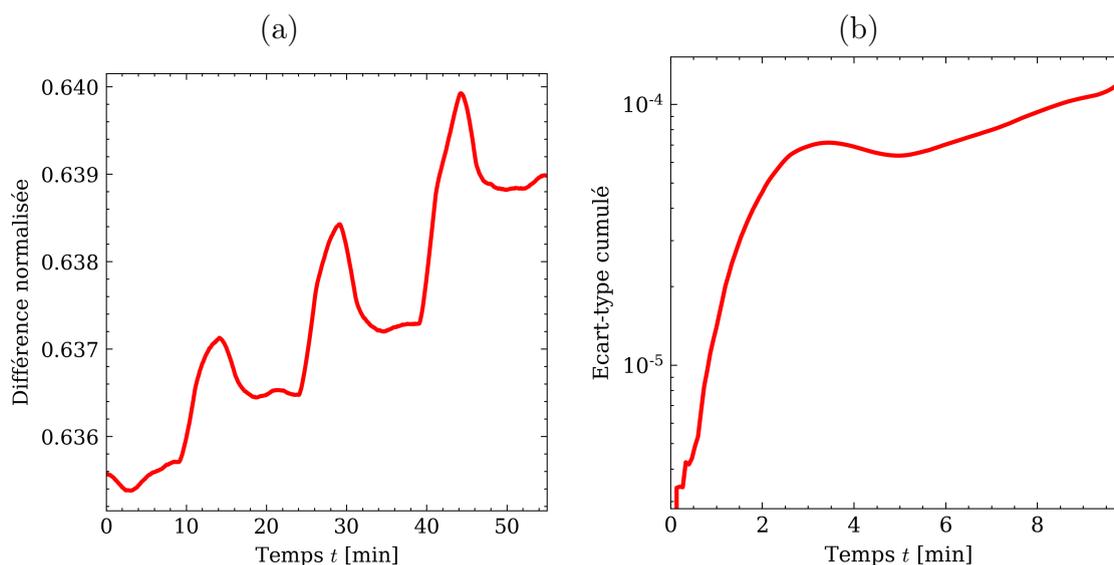


FIGURE 4.36 – (a) Courbe filtrée de la mesure de la figure 4.35 avec une fenêtre de filtre de taille 71 points (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).

Ici, une étude rapide sur les trois points connus de la fonction de transfert (un point pour chaque palier de concentration associé à un saut de la différence normalisée) conduit à une sensibilité de l'ordre de $6 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$. Cela correspondrait à une sensibilité trois fois plus grande que pour celle le NO_2 , avec, malgré le non-retour au niveau de base, une redescente plus marquée une fois sous air que pour les courbes de NO_2 (figure 4.30).

4.4.2.3.2 Étude complémentaire

Pour la caractérisation de la fonction de transfert, une mesure plus fine de la sensibilité a alors été effectuée en utilisant plus de points de mesures avec plus de paliers de concentration et plusieurs cycles identiques sur un temps plus long. Nos partenaires de l'Institut Pascal ont alors effectué des mesures sur 5 cycles avec différents paliers de concentration (20/40/60/80/100 ppm). Les résultats de mesure sont présentés sur la figure 4.37 qui montre la différence normalisée en fonction du temps, pour des expositions à 5 minutes sous gaz, entrecoupées de 10 minutes sous air. Nous constatons tout d'abord une dérive sur le long terme de la ligne de base. Pour étudier ces résultats expérimentaux, nous devons tout d'abord comprendre d'où vient une telle variation sur le long terme (cette mesure ayant duré plus de 6 heures).

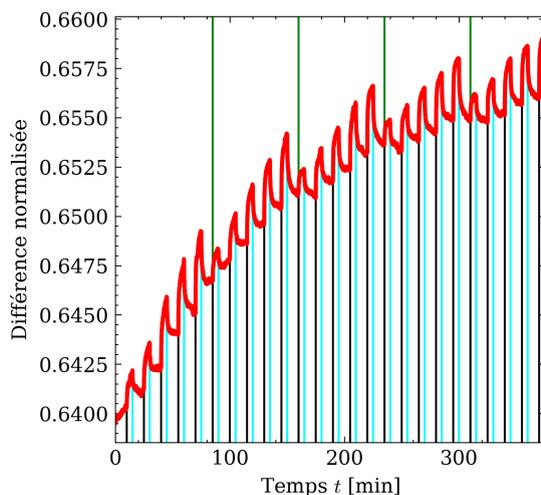


FIGURE 4.37 – Courbe de réponse optique à 5 cycles (séparés sur le graphique par les traits verts) à différents paliers successifs d'exposition (traits noirs) à 20-40-60-80-100 ppm de NH_3 pendant 5 minutes pour chaque palier entrecoupés de 10 minutes d'exposition sous air (traits bleus).

Lors de mesures aussi longues, il peut être intéressant de présenter la mesure de la température du gaz ainsi que son humidité au cours du temps pour contrôler la stabilité de ces paramètres ambiants qui pourraient influencer la mesure. La température du gaz au cours du temps décroît (figure 4.38) alors que la ligne de base du signal optique (figure 4.37) croît. L'amplitude de la variation de température est inférieure à 2°C et n'explique pas, à elle seule, la grande variation de la ligne de base du signal optique.

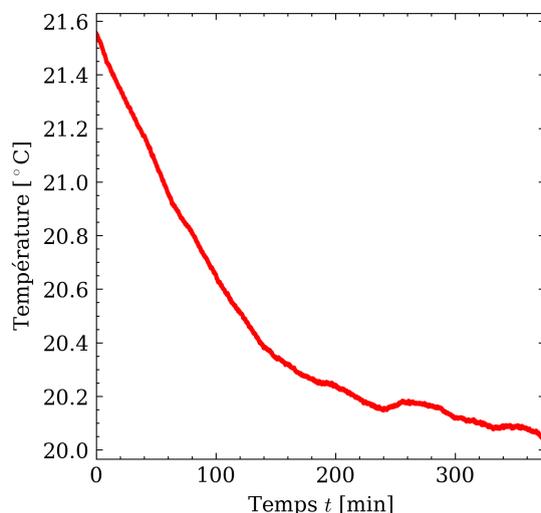


FIGURE 4.38 – Mesure de la température associée à la mesure optique de la figure 4.37.

La mesure hygrométrique, non présentée ici, est constante sur toute la durée de la mesure avec une humidité relative mesurée de l'ordre de 0.3%. Nous imaginons alors que cette variation de la ligne de base du signal optique est due essentiellement à la couche qui n'aurait pas désorbé après chaque exposition. Cela peut s'expliquer par les temps de dégazage de la couche qui sont très longs (de l'ordre de plusieurs heures à température ambiante).

Pour poursuivre l'analyse de la courbe de la figure 4.37, nous observons une première phase, entre 0 et 200 minutes, où la couche se sature petit à petit en gaz, avec des zones plus aptes à entrer en interaction avec le gaz. Ces zones auront du mal à désorber après

4.4. TESTS SOUS GAZ

chaque mesure et vont garder une réponse résiduelle. Ensuite, la variation de la ligne de base devient plus faible et seulement une petite quantité de gaz résiduel reste dans la couche à chaque exposition.

Pour une étude plus simple de la réponse, il faut dans un premier temps s'affranchir de la ligne de base et la soustraire des mesures. La modélisation de la ligne de base est faite par une interpolation par spline sur le dernier point de chaque palier bas de remise sous air (correspondant aux points avant les remises sous NH_3 (traits noirs) sur la figure 4.37). Une fois cette correction faite, les différents cycles de gaz apparaissent beaucoup plus clairement (figure 4.39 (a)) que pour la mesure optique initiale sur la figure 4.37 (sans correction). Cette correction est faite avec une fonction lisse et le bruit est encore très présent, malgré un filtrage par moyenne glissante sur 15 points. L'étude de l'écart-type cumulé sur la figure 4.39 (b) est effectuée alors sur les 10 premières minutes et donne une valeur d'écart-type sur la différence normalisée d'environ $4.4 \cdot 10^{-5}$, ce qui reste dans l'ordre de grandeur des mesures sous NO_2 .

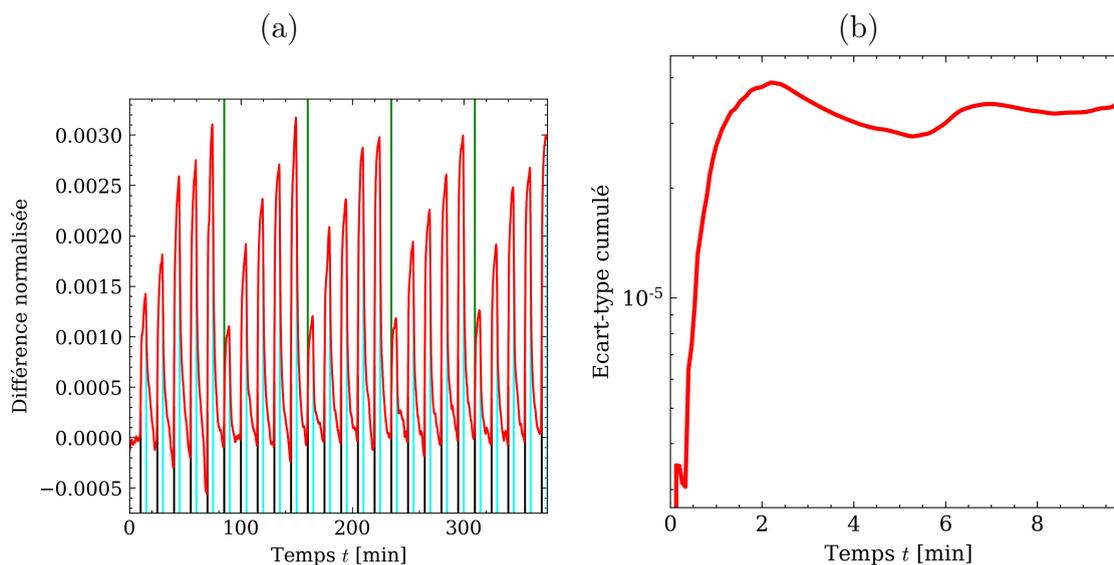


FIGURE 4.39 – (a) Courbe filtrée de la mesure (cycles de NH_3) sur la figure 4.37 avec une fenêtre de filtre de taille 15 points en corrigeant la ligne de base (traits verts délimitant les 5 cycles d'exposition) (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).

Pour aller plus loin dans l'analyse des résultats, nous avons tracé sur la figure 4.40 (a) à la fois la mesure optique corrigée de la ligne de base et les paliers de concentrations. Cela permet de voir plus directement le lien entre les concentrations et les réponses optiques. Pour évaluer la fonction de transfert du capteur, la réponse optique est moyennée sur 5 valeurs en fin de chaque exposition au gaz (les points juste en amont des remises sous air en traits bleus sur la figure 4.39 (a)). Ceci permet d'avoir la valeur du signal optique correspondant à chaque palier de concentration. Grâce à ces valeurs nous avons donc pour chaque palier de concentration une valeur correspondante du signal optique. Cela permet de déterminer les points expérimentaux de la fonction de transfert du capteur sur la figure 4.40 (b). Le fait d'avoir utilisé 5 cycles d'exposition identiques successivement nous permet d'obtenir 5 valeurs de signal optique correspondant à chaque valeur de concentrations.

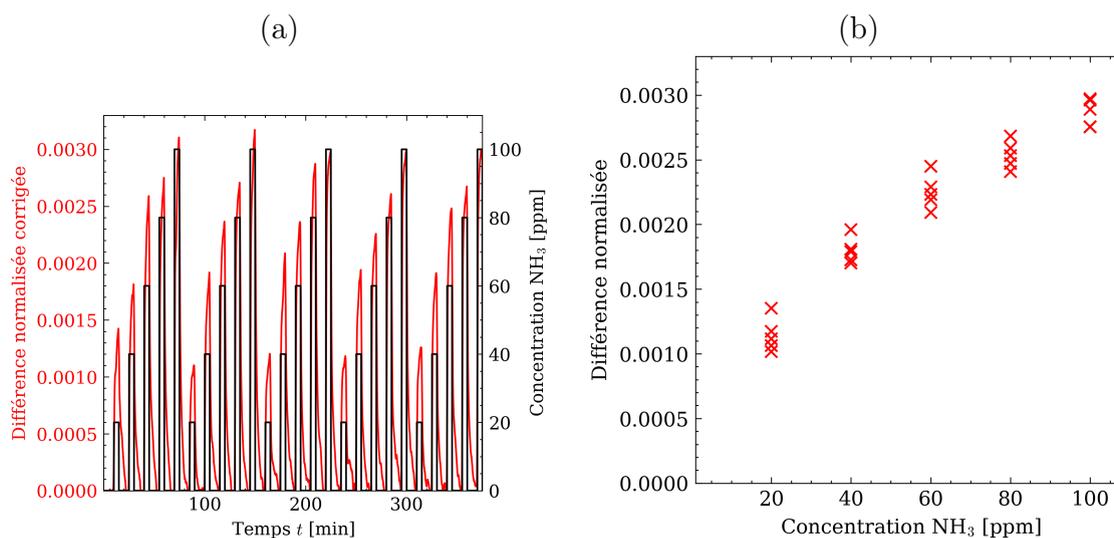


FIGURE 4.40 – (a) Courbe de la figure 4.39 (a) avec les différents paliers de concentrations et les différents cycles (b) Points expérimentaux de la fonction de transfert tracée grâce à la courbe (a).

Pour une estimation de la sensibilité, il faut effectuer une régression des points de mesures de la fonction de transfert de la figure 4.40 (b) à l'aide d'un modèle. Dans un premier temps, nous avons tracé sur la figure 4.41 (a) les points de mesures associés à un modèle linéaire via la procédure présentée à la section 2.4.2 du chapitre 2. La sensibilité donnée par ce modèle est d'environ $2 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$. Plusieurs remarques sont alors à noter. Dans un premier temps cette valeur est environ 3 fois plus faible que celle trouvée pour les mesures de la figure 4.36 (a) (pour une mesure sous le même gaz NH_3). Cela peut venir d'un vieillissement de la couche entre les deux mesures. Mais nous remarquons aussi que le modèle linéaire ne semble pas bien modéliser la fonction de transfert dans son ensemble avec des écarts différents entre le modèle et les points expérimentaux. Cela se vérifie par le coefficient de régression R^2 assez faible égal à 0.942. Une mesure de la sensibilité via un modèle linéaire sur la plage de concentration [20; 40] ppm donne, en fonction du couple de points choisis, une valeur entre $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ et $4.2 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$. Une grande dispersion en fonction des points utilisés conduit donc à une sensibilité expérimentale présentant une grande incertitude, difficile à évaluer à cause du nombre de mesures peu élevé.

Nous avons alors cherché un modèle non-linéaire pour modéliser la fonction de transfert de la figure 4.40 (b). L'utilisation de la loi de puissance [246] est commune dans la littérature pour les capteurs à gaz via une couche fonctionnelle présentant des propriétés semi-conductimétriques, mais ce modèle convient mal à nos mesures. En effet, la régression sur ce modèle ne donne pas une courbe théorique ajustée au mieux aux points expérimentaux. Nous avons une bien meilleure correspondance entre les points de mesure avec un modèle logarithmique présenté sur la figure 4.41 (b). L'effet de saturation de la couche avec une augmentation de la concentration en gaz est alors clairement mis en évidence.

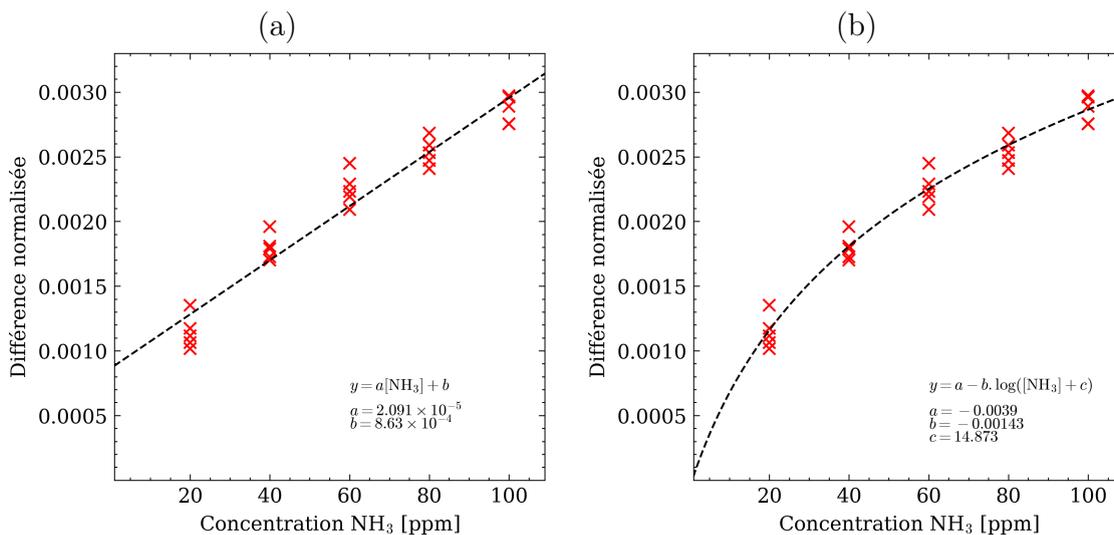


FIGURE 4.41 – Fonction de transfert de la figure 4.40 (a) associée à un modèle (a) de droite ($\mathcal{D} = a[\text{NH}_3] + b$) ou (b) logarithmique ($\mathcal{D} = a - b \cdot \log([\text{NH}_3] + c)$).

La sensibilité étant définie de façon générale par la dérivée de la fonction de transfert (dans notre cas la figure 4.41 (b)) nous pouvons tracer celle-ci en fonction de la concentration sur la figure 4.42. Cela permet alors de constater la baisse de la sensibilité liée à l’augmentation de la concentration en gaz. Considérant la sensibilité maximale aux très basses concentrations de $9.6 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1}$ (figure 4.42) et le bruit de la différence normalisée (valeur de $4.4 \cdot 10^{-5}$ venant de la figure 4.39 (b)) une estimation rapide de la limite de détection peut être calculée à environ 1.4 ppm, ce qui n’est pas très éloigné par rapport aux valeurs obtenues pour des capteurs plasmoniques optimisés de détection d’ammoniac [247-251].

Dans ce cas également des mesures complémentaires sont nécessaires pour évaluer la reproductibilité des résultats obtenus.

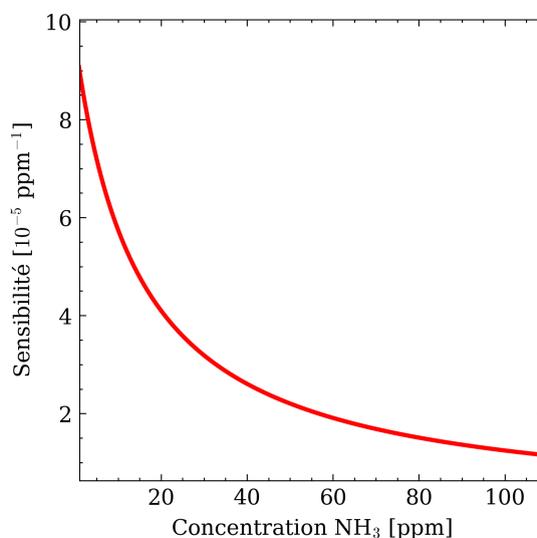


FIGURE 4.42 – Sensibilité modélisée par la dérivée du modèle logarithmique de la figure 4.41 (b).

4.4.2.4 Exposition à l’ozone (réseau (R_3))

Même si notre étude s’est principalement focalisée sur la mesure de dioxyde d’azote et la réponse aux couches de phtalocyanine de cuivre, nous avons aussi commencé une étude de mesure de concentration d’ozone grâce au réseau (R_3) recouvert d’indigo. Ici le point de fonctionnement a été fixé à 48° pour l’angle d’incidence, comme présenté au tableau 4.4. Le réseau est placé dans l’enceinte et la réponse optique en fonction de la concentration sous gaz est mesurée (figure 4.43). La différence normalisée du capteur est tracée en fonction du temps pour une exposition à partir de $t = 1$ minute à 100 ppb d’ozone pour une durée de 2 minutes avant d’avoir de nouveau une exposition à un flux d’air. Nous constatons premièrement un bruit de mesure apparemment plus important par rapport à la variation optique comparé à celui des autres mesures sous gaz vues précédemment. De plus, la réponse du capteur ne revient pas au niveau initial après exposition : l’ozone va oxyder de façon permanente la couche d’indigo.

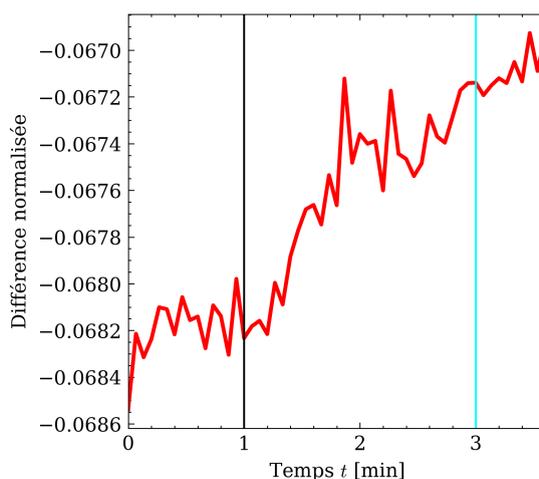


FIGURE 4.43 – Courbe de réponse optique à une exposition à 100 ppb de O_3 pendant 2 minutes après 1 minute sous air (droite bleue : introduction d’air, droite noire : introduction de gaz).

Comme précédemment nous effectuons ensuite un filtrage par un filtre passe-bas avec une fenêtre de 7 points (figure 4.44 (a)). Cette courbe montre bien, en enlevant une partie du bruit, la tendance de la réponse optique. Par contre, même après la remise sous air (à $t = 3$ minutes), une variation de la réponse optique subsiste encore. L’étude de l’écart-type cumulé (présenté sur la figure 4.44 (b)) montre une quasi-stabilisation de cet écart-type à une valeur de 6.3×10^{-5} , ce qui reste une valeur du même ordre de grandeur que celui des autres mesures sous gaz. Le fait que le bruit de mesure reste dans le même ordre de grandeur que les autres mesures montrent que le rapport signal/bruit faible vient bien d’une réponse faible de la couche d’indigo et non pas d’un bruit de mesure particulièrement important sur cette mesure. Nous pouvons imaginer que la variation de la réponse optique après la remise sous air est un problème de stabilité de la mesure, qui pourra être étudiée dans le futur. Si tel est le cas, il faudra alors vérifier que la réponse optique permet bien une discrimination entre la dérive du signal optique et la réponse venant d’une exposition au gaz.

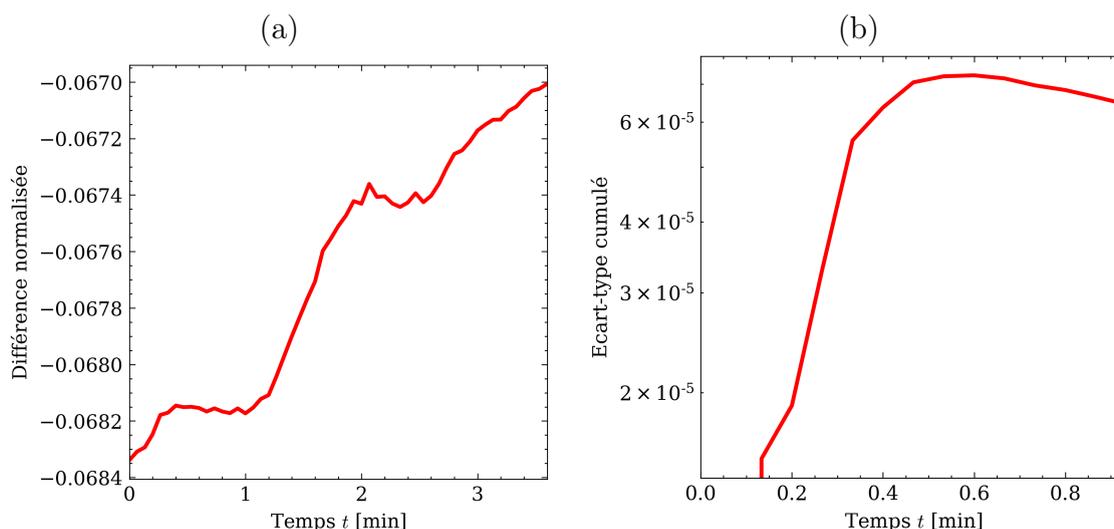


FIGURE 4.44 – (a) Courbe filtrée de la mesure de la figure 4.43 avec une moyenne glissante d’une fenêtre de taille 7 points (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).

4.4.2.5 Bilan des réponses aux gaz

Nous pouvons maintenant dresser un premier bilan sur les mesures sous gaz avec la méthode de transduction plasmonique de cette thèse et les couches fonctionnelles utilisées. Dans un premier temps, le réseau (R_2) avec la couche de phtalocyanine de cuivre déposée a été testé sous différents gaz. La réponse au dioxyde d’azote du réseau a été démontrée et quantifiée avec une limite de détection estimée à 20 ppm. Ensuite, ce réseau a été exposé à un radical puissant : le monoxyde d’azote. Dans ce contexte l’étude qualitative de la réponse tend à montrer une sensibilité de la couche de phtalocyanine à ce composé. Enfin ce même réseau (R_2) a été exposé à l’ammoniac pour lequel il a montré une réponse importante, permettant d’estimer la limite de détection à ce gaz à 1.4 ppm. Enfin le réseau (R_3) recouvert d’indigo a été exposé à l’ozone. Ici les résultats sont moins concluants mais semblent tout de même montrer une réponse de la couche d’indigo sur le réseau à une exposition à l’ozone. Le tableau 4.6 présente un résumé des résultats des mesures sous gaz.

Gaz testé	Réseau	Couche fonctionnelle	Sensibilité	LOD
NO ₂	(R_2)	CuPc	2 10 ⁻⁵ ppm	20 ppm
NO/NO ₂	(R_2)	CuPc	N.A.	N.A.
NH ₃	(R_2)	CuPc	max. 9.6 10 ⁻⁵ ppm	1.4 ppm
O ₃	(R_3)	In	N.A.	N.A.

TABLE 4.6 – Résumé des résultats des transducteurs pour les gaz testés.

Nous pouvons émettre des hypothèses pour expliquer les résultats optiques sous gaz. Il paraît étonnant d’observer une réponse conductimétrique de la phtalocyanine de cuivre mais peu de réponses en mesure plasmonique. Nous pensons, au regard de la réponse plus forte à des gaz réducteurs (NO, NH₃) que la réponse optique de la couche est très différente pour une interaction avec un oxydant (NO₂) ou un réducteur. L’absorption d’un oxydant dans la couche de phtalocyanine va remplacer des oxygènes absorbés par un oxydant et donc entraîner peu de modification d’indice de réfraction à la longueur d’onde considérée dans cette thèse (850 nm). A l’opposé, lorsque qu’un gaz réducteur réagit avec la couche, il va y avoir remplacement d’un oxygène, espèce oxydante, par un réducteur et donc avoir

une plus grande modification de l'indice de réfraction à la longueur d'onde d'intérêt. Pour la faible réponse de la couche d'indigo à l'ozone, nous pouvons imaginer d'après les publications sur cette interaction présentées au chapitre 1 [173-176] que la réponse optique de l'indigo, une fois oxydé par l'ozone se présente surtout par une modification de l'absorption de la couche (la partie imaginaire k de l'indice de réfraction), qui change peu la position de la résonance plasmonique, aux longueurs d'onde du visible, gamme qui ne comprends pas la longueur d'onde utilisée ici (850 nm).

4.5 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents éléments permettant de caractériser la réponse des transducteurs. Dans un premier temps la réponse angulaire ou "l'œil du switch" est présentée : le banc de mesure est décrit, les résultats expérimentaux comparés à la théorie sont présentés, montrant l'importance des paramètres du réseau de diffraction, notamment la prise en compte de la rugosité de la couche métallique.

Ensuite, nous avons présenté la réponse optique à une variation de pression au point de fonctionnement. Cette mesure a démontré la capacité pour la transduction d'atteindre une limite de détection très basse pour une variation d'indice de réfraction de l'air de 10^{-7} RIU, confirmant que le phénomène de bascule énergétique plasmonique est une solution pertinente et prometteuse pour un capteur optique.

Enfin, différentes mesures sous gaz ont été effectuées, avec une exposition au dioxyde d'azote, à un mélange NO/NO₂ et à de l'ammoniac (NH₃) pour un réseau recouvert de phtalocyanine de cuivre et enfin avec une exposition à l'ozone pour un réseau d'or recouvert d'indigo. Nous avons alors remarqué que la sensibilité du capteur n'atteint pas encore celle prévue dans le cahier des charges du projet CAPTAIN mais que le réseau avec la couche de phtalocyanine de cuivre présente une réponse plasmonique au dioxyde d'azote, et à d'autres gaz, sujet assez peu étudiée dans la littérature.

Par ailleurs pour la couche d'indigo, nous n'avons pas mesuré une réponse optique significative suite à une exposition à l'ozone. D'autres études postérieures à cette thèse devraient confirmer ou infirmer une possible sensibilité de cette couche d'indigo à l'ozone pour une détection plasmonique, notamment en faisant varier en épaisseur la couche fonctionnelle d'indigo.

Conclusion générale

Dans ce manuscrit, le développement d'un capteur plasmonique d'un tout nouveau type pour la détection d'espèces polluantes a été proposé. Le dispositif est basé sur un effet plasmonique qui avait été démontré théoriquement mais jamais été utilisé auparavant en tant que capteur. Cette thèse a donc été le premier travail de recherche expérimental sur l'effet du switch plasmonique appliqué à un capteur.

Cette thèse a été menée principalement au Laboratoire Hubert Curien dans le cadre d'un projet national financé par l'Agence Nationale de la Recherche, le projet CAPTAIN, en collaboration avec l'Institut Pascal et deux partenaires industriels. Le but de ce projet a été de développer non seulement la technologie du capteur mais aussi le capteur lui-même dans un cadre plus industriel. Si la technologie a bien été mise en place lors de ce travail de thèse, l'industrialisation du dispositif est encore à envisager. La preuve de concept est cependant bien établie. Au travers des différents chapitres, plusieurs résultats ont été obtenus et commentés tout au long de ce manuscrit.

Dans le chapitre 1, les capteurs de gaz, spécifiquement ceux dédiés à la mesure de polluants atmosphériques, sont présentés. Plus particulièrement, nous nous sommes focalisés sur ceux dédiés à la mesure des deux gaz polluants ciblés dans cette thèse (le dioxyde d'azote NO_2 et l'ozone O_3) ainsi que les matériaux sensibles et sélectifs permettant leur détection (la phtalocyanine de cuivre et l'indigo respectivement). Les différentes technologies des capteurs à gaz sont présentées, notamment les méthodes optiques pour détecter les gaz cibles avec les matériaux choisis. Un premier constat montre que ces dernières, et en particulier les méthodes plasmoniques, sont peu présentes dans la littérature scientifique. La réponse angulaire caractéristique de l'effet switch que nous souhaitons exploiter (une bascule d'énergie entre les ordres diffractés 0 et -1 d'un réseau de diffraction métallique profond en fonction de l'angle d'incidence) permet d'introduire le fonctionnement de notre dispositif. Ce chapitre a donc été l'occasion de présenter plus en détails les contraintes et les avantages de la nouvelle technique de détection proposée par rapport aux autres méthodes décrites auparavant. L'avantage principal de la méthode, en plus de sa simplicité et de son potentiel de miniaturisation, est son insensibilité à des variations de paramètres externes (intensité de la source lumineuse, bruits parasites...).

Le chapitre 2 présente les deux bases de l'effet switch plasmonique : les réseaux de diffraction et les plasmons de surface. Le switch plasmonique, venant du couplage d'une onde incidente à des plasmons de surface co et contra-propagatifs grâce à un réseau métallique profond, présente l'avantage de subir peu d'absorption. La démonstration en a été faite grâce à un formalisme des modes couplés déjà développé par le Laboratoire Hubert Curien quelques années plus tôt. La méthode de modélisation des structures diffractives utilisée dans cette thèse, la méthode Chandezon est aussi brièvement présentée avec les avantages de celle-ci par rapport à d'autres méthodes de simulation de structures diffractives. Elle

est bien adaptée au cas des surfaces lisses du réseau utilisé et ne pose pas de problème de convergence. De plus, c'est une méthode exacte. Elle nous a permis d'étudier l'influence des différents paramètres géométriques du réseau (la période et la profondeur de celui-ci ainsi que la forme et la rugosité de son profil) sur la réponse optique de la structure diffractive, afin de comprendre les aspects les plus critiques à considérer lors de la fabrication de ces structures. Une proposition de structure optimisée, adaptée aux deux matériaux sensibles pour la détection de gaz choisis, ainsi que sa réponse optique est alors présentée. Il en ressort que les paramètres les plus critiques sont la forme et la rugosité du réseau. L'introduction des méthodes de traitement numérique des signaux de mesures permet alors d'estimer la sensibilité en terme d'indice de réfraction de 9.35 RIU^{-1} et le seuil de détection théorique de l'ordre de 10^{-6} du capteur pour la structure retenue.

La fabrication de la structure diffractive au cœur de la transduction plasmonique est présentée au chapitre 3. Une caractéristique du projet a été l'idée, dès le départ, d'avoir dans le processus de fabrication, une industrialisation possible du transducteur optique comprenant le réseau de diffraction. Une grande collaboration entre les partenaires académiques et l'entreprise Silsef engagée dans ce projet a contribué à un tel objectif. Cette collaboration fructueuse a permis d'obtenir de nombreuses structures diffractives à étudier via le processus de réplcation utilisé (Nanoimprint) par cette entreprise, processus qui a pu être amélioré durant ces travaux de thèse. Ce résultat est important pour les perspectives de valorisation de ces travaux. En effet, il a pu être démontré que le transducteur optique comprenant le réseau de diffraction peut être fabriqué en grande série à des coûts réduits. Enfin, un dernier chapitre conclut cette thèse par les résultats expérimentaux essentiels obtenus lors de ces travaux et se sépare en trois parties bien distinctes :

- Une première partie présentant la caractérisation de la réponse angulaire des structures étudiées permettant de déterminer la position angulaire de travail pour chacune des structures diffractives utilisées,
- Une deuxième partie donnant les résultats pour un structure d'une mesure de variation d'indice (avec une mesure de variation de pression) étudiant l'effet des traitements numériques présentés dans le chapitre 2,
- Une dernière partie exposant enfin les résultats des mesures optiques de ces structures diffraction avec l'exposition à différents gaz.

La mesure de la variation d'indice a permis de démontrer la très bonne résolution (avec une limite de détection de l'ordre de 10^{-7} RIU) comparable, voire supérieure, aux autres méthodes plasmoniques présentées dans la littérature scientifique. Enfin, les résultats sous gaz ont montré une sensibilité à tous les gaz testés pour une structure recouverte de phtalocyanine de cuivre (le dioxyde d'azote, le monoxyde d'azote et l'ammoniac). La sensibilité pour le dioxyde d'azote n'est pas aussi performante au regard de la demande du cahier des charges du projet mais la très bonne sensibilité à l'ammoniac ouvre la voie à de nouvelles réflexions sur la détection optique de gaz réducteurs. Malheureusement, les mesures utilisant la structure recouverte d'indigo avec une exposition à l'ozone n'a pas permis d'établir ou non une sensibilité de la couche à ce gaz. Avant d'en conclure définitivement sur l'utilisation d'une couche d'indigo pour la détection d' O_3 , ces études devront être poursuivies en faisant varier les épaisseurs des couches déposées. Les résultats de ce chapitre restent tout de même très encourageants pour la mise en place de futures études qui lèveront les verrous scientifiques et techniques actuels.

Ce travail de thèse a démontré plusieurs résultats qui ont et vont donner lieu à communication lors de congrès et à des publications dans des revues scientifiques.

L'importance de l'effet de la rugosité sur la réponse optique du switch a fait l'objet d'une publication [212] et d'une présentation à congrès international (SPIE) [252] La sensibilité

et le seuil de détection de ce capteur dans le cadre d'une mesure de variation d'indice ont fait l'objet d'une publication en cours de soumission et seront présentés lors d'une conférence internationale (META). L'utilisation de ce capteur avec une couche de phtalocyanine de cuivre pour la détection de NH_3 est en cours d'écriture pour soumission d'un article à une revue internationale, de même que l'étude théorique des limites de détection d'un capteur utilisant l'effet du switch plasmonique.

Les résultats scientifiques de cette thèse sont indéniables même s'ils n'ont pas atteint les objectifs initiaux du projet ANR CAPTAIN pour la détection des deux gaz cibles. Malgré tout, cette thèse fut la première utilisant l'effet switch plasmonique comme sonde pour développer un capteur avec un fort potentiel. Elle a permis l'établissement d'une collaboration forte entre le Laboratoire Hubert Curien et l'Institut Pascal sur cette thématique qui se prolonge par d'autres projets. En effet, ce travail a permis de développer plusieurs outils expérimentaux qui sont utilisés dans le cadre d'une thèse financée par la région Auvergne-Rhône-Alpes nouvellement débutée pour le développement d'un capteur d'hydrogène.

L'utilisation de l'effet switch avec des matériaux diélectriques fait aussi l'objet d'un projet soumis au LABEX MANUTECH SISE et d'une proposition de thèse. Nul doute que cette thèse a initié et va permettre de proposer d'autres projets exploitant cette approche pour la détection de gaz, ou encore pour les capteurs biologiques.

Bibliographie

- ¹WORLD HEALTH ORGANIZATION, *WHO global air quality guidelines : particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*, Section : xxi, 273 p. (World Health Organization, Geneva, 2021).
- ²J. SAUVAGE-VINCENT, Y. JOURLIN, V. PETITON, A. TISHCHENKO, I. VERRIER et O. PARRIAUX, « Low-loss plasmon-triggered switching between reflected free-space diffraction orders », *Optics Express* **22**, 13314 (2014).
- ³J.-B. LI, K. KOUMOTO et H. YANAGIDA, « Resistivity change of γ -MnO₂ in a H₂/ar mixed gas atmosphere », *Journal of Materials Science Letters* **7**, 331-334 (1988).
- ⁴F. MÉNIL, *Microcapteurs de gaz*, Traité EGM (Hermès science publications, Paris, 2008).
- ⁵T. SEIYAMA, A. KATO, K. FUJIISHI et M. NAGATANI, « A new detector for gaseous components using semiconductive thin films », *Analytical Chemistry* **34**, 1502-1503 (1962).
- ⁶A. DEY, « Semiconductor metal oxide gas sensors : a review », *Materials Science and Engineering: B* **229**, 206-217 (2018).
- ⁷B. SARUHAN, R. LONTIO FOMEKONG et S. NAHIRNIAK, « Review : Influences of Semiconductor Metal Oxide Properties on Gas Sensing Characteristics », *Frontiers in Sensors* **2**, 657931 (2021).
- ⁸M. BATZILL et U. DIEBOLD, « Surface studies of gas sensing metal oxides », *Physical Chemistry Chemical Physics* **9**, 2307 (2007).
- ⁹C. WANG, L. YIN, L. ZHANG, D. XIANG et R. GAO, « Metal oxide gas sensors : sensitivity and influencing factors », *Sensors* **10**, 2088-2106 (2010).
- ¹⁰G. W. NEUDECK, *The PN junction diode*, Modular series on solid state devices v. 2 (Addison-Wesley, Reading, Mass, 1983), 120 p.
- ¹¹M. CREMER, « Über die Ursache der elektromotorischen Eigenschaften der Gewebe, zugleich ein Beitrag zur Lehre von polyphasischen Elektrolytke », *Zeitschrift für Biologie*, 47 (1906).
- ¹²B. MARCZEWSKA et K. MARCZEWSKI, « First glass electrode and its creators f. haber and z. klemensiewicz – on 100th anniversary », *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **224**, 795-799 (2010).
- ¹³M. NAGAI et T. NISHINO, « Fabrication and Evaluation of Composite Ionic Conductors by the Use of a Temperature and Concentration Gradient », *Journal of Materials Synthesis and Processing* **6**, 197-201 (1998).

- ¹⁴J. WEISSBART et R. RUKA, « Oxygen gauge », *Review of Scientific Instruments* **32**, 593-595 (1961).
- ¹⁵C. O. PARK, J. W. FERGUS, N. MIURA, J. PARK et A. CHOI, « Solid-state electrochemical gas sensors », *Ionics* **15**, 261-284 (2009).
- ¹⁶E. GORBOVA, F. TZORBATZOGLOU, C. MOLOCHAS, D. CHLOROS, A. DEMIN et P. TSIKAKARAS, « Fundamentals and principles of solid-state electrochemical sensors for high temperature gas detection », *Catalysts* **12**, 1 (2021).
- ¹⁷U. GUTH, P. SHUK et C. MCGUIRE, « Gas sensing technologies in combustion : A comprehensive review », *Journal of Electrochemical Science and Engineering* **10**, 103-110 (2020).
- ¹⁸N. SAMMES et Y. DU, « Intermediate-temperature SOFC electrolytes », in *Fuel cell technologies: state and perspectives*, t. 202, sous la dir. de N. SAMMES, A. SMIRNOVA et O. VASYLYEV, Series Title : NATO Science Series (Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2005), p. 19-34.
- ¹⁹J. FERGUS, « Materials for high temperature electrochemical NO_x gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical* **121**, 652-663 (2007).
- ²⁰A. KALYAKIN, A. VOLKOV, A. DEMIN, E. GORBOVA et P. TSIKAKARAS, « Determination of nitrous oxide concentration using a solid-electrolyte amperometric sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical* **297**, 126750 (2019).
- ²¹Y. G. SONG, Y. SHIM, J. M. SUH, M. NOH, G. S. KIM, K. S. CHOI, B. JEONG, S. KIM, H. W. JANG, B. JU et C. KANG, « Ionic-activated chemiresistive gas sensors for room-temperature operation », *Small* **15**, 1902065 (2019).
- ²²J. WU, Z. WU, S. HAN, B.-R. YANG, X. GUI, K. TAO, C. LIU, J. MIAO et L. K. NORFORD, « Extremely deformable, transparent, and high-performance gas sensor based on ionic conductive hydrogel », *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**, 2364-2373 (2019).
- ²³J. JIANG et Ö. BEKAROĞLU, éd., *Functional phthalocyanine molecular materials*, Structure and bonding 135 (Springer, Berlin, 2010), 325 p.
- ²⁴R. LALAUZE, *Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces*, Instrumentation et capteurs (Hermès science publications-Lavoisier, Cachan, 2012).
- ²⁵E. A. LAWTON, « The thermal stability of copper phthalocyanine », *The Journal of Physical Chemistry* **62**, 384-384 (1958).
- ²⁶M. T. HUSSEIN, K. A. AADIM et E. K. HASSAN, « Structural and Surface Morphology Analysis of Copper Phthalocyanine Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition and Thermal Evaporation Techniques », *Advances in Materials Physics and Chemistry* **06**, 85-97 (2016).
- ²⁷M. WOJDYŁA, B. DERKOWSKA, Z. ŁUKASIAK et W. BAŁA, « Absorption and photorefectance spectroscopy of zinc phthalocyanine (ZnPc) thin films grown by thermal evaporation », *Materials Letters* **60**, 3441-3446 (2006).
- ²⁸M. BENHALILIBA, « A growth of a-z phthalocyanine layers onto Si by thermal evaporation process to achieve organic heterojunction diodes », *Optik* **217**, 164832 (2020).
- ²⁹J. H. SHARP et M. LARDON, « Spectroscopic characterization of a new polymorph of metal-free phthalocyanine », *The Journal of Physical Chemistry* **72**, 3230-3235 (1968).

- ³⁰R. RIDHI, S. SINGH, G. SAINI et S. TRIPATHI, « Comparison of interaction mechanisms of copper phthalocyanine and nickel phthalocyanine thin films with chemical vapours », *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **115**, 119-126 (2018).
- ³¹R. RIDHI, G. S. S. SAINI et S. K. TRIPATHI, « Sensing of volatile organic compounds by copper phthalocyanine thin films », *Materials Research Express* **4**, 025102 (2017).
- ³²J. R. BARNES, R. J. STEPHENSON, M. E. WELLAND, C. GERBER et J. K. GIMZEWSKI, « Photothermal spectroscopy with femtojoule sensitivity using a micromechanical device », *Nature* **372**, 79-81 (1994).
- ³³T. THUNDAT, R. J. WARMACK, G. Y. CHEN et D. P. ALLISON, « Thermal and ambient-induced deflections of scanning force microscope cantilevers », *Applied Physics Letters* **64**, 2894-2896 (1994).
- ³⁴B. DHAYAL, W. A. HENNE, D. D. DOORNEWEERD, R. G. REIFENBERGER et P. S. LOW, « Detection of bacillus subtilis spores using peptide-functionalized cantilever arrays », *Journal of the American Chemical Society* **128**, 3716-3721 (2006).
- ³⁵Y. ARNTZ, J. D. SEELIG, H. P. LANG, J. ZHANG, P. HUNZIKER, J. P. RAMSEYER, E. MEYER, M. HEGNER et C. GERBER, « Label-free protein assay based on a nano-mechanical cantilever array », *Nanotechnology* **14**, 86-90 (2003).
- ³⁶A. BIETSCH, J. ZHANG, M. HEGNER, H. P. LANG et C. GERBER, « Rapid functionalization of cantilever array sensors by inkjet printing », *Nanotechnology* **15**, 873-880 (2004).
- ³⁷J. FRITZ, « Cantilever biosensors », *The Analyst* **133**, 855 (2008).
- ³⁸M. J. WENZEL, F. JOSSE, S. M. HEINRICH, E. YAZ et P. G. DATSKOS, « Sorption-induced static bending of microcantilevers coated with viscoelastic material », *Journal of Applied Physics* **103**, 064913 (2008).
- ³⁹S. M. HEINRICH, M. J. WENZEL, F. JOSSE et I. DUFOUR, « An analytical model for transient deformation of viscoelastically coated beams : applications to static-mode microcantilever chemical sensors », *Journal of Applied Physics* **105**, 124903 (2009).
- ⁴⁰K. MINAMI, K. SHIBA et G. YOSHIKAWA, « Sorption-induced static mode nanomechanical sensing with viscoelastic receptor layers for multistep injection-purge cycles », *Journal of Applied Physics* **129**, 124503 (2021).
- ⁴¹P. G. DATSKOS et I. SAUERS, « Detection of 2-mercaptoethanol using gold-coated micromachined cantilevers », *Sensors and Actuators B: Chemical* **61**, 75-82 (1999).
- ⁴²K. J. BRULAND, J. L. GARBINI, W. M. DOUGHERTY et J. A. SIDLES, « Optimal control of force microscope cantilevers. II. magnetic coupling implementation », *Journal of Applied Physics* **80**, 1959-1964 (1996).
- ⁴³L. JIANG, R. CHEUNG, J. HEDLEY, M. HASSAN, A. HARRIS, J. BURDESS, M. MEHREGANY et C. ZORMAN, « SiC cantilever resonators with electrothermal actuation », *Sensors and Actuators A: Physical* **128**, 376-386 (2006).
- ⁴⁴M. RAKOTONDRABE, I. A. IVAN, S. KHADRAOUI, C. CLEVY, P. LUTZ et N. CHAILLET, « Dynamic displacement self-sensing and robust control of cantilever piezoelectric actuators dedicated for microassembly », in *2010 IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics* (juil. 2010), p. 557-562.
- ⁴⁵D. LANGE, C. HAGLEITNER, A. HIERLEMANN, O. BRAND et H. BALTES, « Complementary metal oxide semiconductor cantilever arrays on a single chip : mass-sensitive detection of volatile organic compounds », *Analytical Chemistry* **74**, 3084-3095 (2002).

- ⁴⁶R. LAKHMI, H. DEBEDA, I. DUFOUR et C. LUCAT, « Force Sensors Based on Screen-Printed Cantilevers », *IEEE Sensors Journal* **10**, 1133-1137 (2010).
- ⁴⁷N. BELMILOUD, I. DUFOUR, A. COLIN et L. NICU, « Rheological behavior probed by vibrating microcantilevers », *Applied Physics Letters* **92**, 041907 (2008).
- ⁴⁸M. POHANKA, « The Piezoelectric Biosensors : Principles and Applications, a Review », *International Journal of Electrochemical Science*, 496-506 (2017).
- ⁴⁹M. Z. ATASHBAR, B. BEJCEK, A. VIJH et S. SINGAMANENI, « QCM biosensor with ultra thin polymer film », *Sensors and Actuators B: Chemical* **107**, 945-951 (2005).
- ⁵⁰V. K. GUPTA, M. L. YOLA, T. EREN et N. ATAR, « Selective QCM sensor based on atrazine imprinted polymer : its application to wastewater sample », *Sensors and Actuators B: Chemical* **218**, 215-221 (2015).
- ⁵¹R. HAO, D. WANG, X. ZHANG, G. ZUO, H. WEI, R. YANG, Z. ZHANG, Z. CHENG, Y. GUO, Z. CUI et Y. ZHOU, « Rapid detection of bacillus anthracis using monoclonal antibody functionalized qcm sensor », *Biosensors and Bioelectronics* **24**, 1330-1335 (2009).
- ⁵²Z.-p. YANG et C.-j. ZHANG, « Designing of MIP-based qcm sensor for the determination of Cu(II) ions in solution », *Sensors and Actuators B: Chemical* **142**, 210-215 (2009).
- ⁵³M. LOMBARDI, « The evolution of time measurement, Part 2 : quartz clocks [Recalibration] », *IEEE Instrumentation & Measurement Magazine* **14**, 41-48 (2011).
- ⁵⁴G. SAUERBREY, « Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung », *Zeitschrift für Physik* **155**, 206-222 (1959).
- ⁵⁵K. KEIJI KANAZAWA et J. G. GORDON, « The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid », *Analytica Chimica Acta* **175**, 99-105 (1985).
- ⁵⁶S. J. MARTIN, V. E. GRANSTAFF et G. C. FRYE, « Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading », *Analytical Chemistry* **63**, 2272-2281 (1991).
- ⁵⁷H. F. JIANG, C. J. CHEN et H. H. LI, « Analysis of Vibration Coupling of QCM Sensor », *Advanced Materials Research* **791-793**, 581-584 (2013).
- ⁵⁸C. LU et A. W. CZANDERNA, éd., *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*, Methods and phenomena, their applications in science and technology v. 7 (Elsevier, Amsterdam ; New York, 1984), 393 p.
- ⁵⁹G. MCHALE et M. I. NEWTON, « Surface roughness and interfacial slip boundary condition for quartz crystal microbalances », *Journal of Applied Physics* **95**, 373-380 (2004).
- ⁶⁰J. F. ROSENBAUM, *Bulk acoustic wave theory and devices*, The Artech House acoustics library (Artech House, Boston, 1988), 462 p.
- ⁶¹P. SEDLAK, J. SIKULA, J. MAJZNER, M. VRNATA, P. FITL, D. KOPECKY, F. VYSLOUZIL et P. H. HANDEL, « Adsorption-desorption noise in QCM gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical* **166-167**, 264-268 (2012).
- ⁶²L. RODRIGUEZ-PARDO, J. RODRIGUEZ, C. GABRIELLI, H. PERROT et R. BRENDEL, « Sensitivity, noise, and resolution in QCM sensors in liquid media », *IEEE Sensors Journal* **5**, 1251-1257 (2005).
- ⁶³M. M. KAMEL, M. K. EL NIMR, S. T. ASSAR et A. S. ATLAM, « Design of a simple low-cost quartz crystal microbalance system », *Instrumentation Science & Technology* **41**, 473-489 (2013).

- ⁶⁴R. J. MATTHYS, *Crystal oscillator circuits* (Wiley, New York, 1983), 233 p.
- ⁶⁵MASRUROH et D. J. D. H. SANTJOJO, « The impedance analysis of a viscoelastic petalous structured stearic acid functional layer deposited on a QCM », *Sensors* **22**, 7504 (2022).
- ⁶⁶B. MENZ, R. KNERR, A. GÖPPERICH et C. STEINEM, « Impedance and QCM analysis of the protein resistance of self-assembled PEGylated alkanethiol layers on gold », *Biomaterials* **26**, 4237-4243 (2005).
- ⁶⁷F. WUDY, M. MULTERER, C. STOCK, G. SCHMEER et H. GORES, « Rapid impedance scanning QCM for electrochemical applications based on miniaturized hardware and high-performance curve fitting », *Electrochimica Acta* **53**, 6568-6574 (2008).
- ⁶⁸C. MILLS, K. CHAI, M. MILGREW, A. GLIDLE, J. COOPER et D. CUMMING, « A Multiplexed Impedance Analyzer for Characterizing Polymer-Coated QCM Sensor Arrays », *IEEE Sensors Journal* **6**, 996-1002 (2006).
- ⁶⁹C. GABRIELLI, J. J. GARCIA-JAREÑO, M. KEDDAM, H. PERROT et F. VICENTE, « AC-electrogravimetry study of electroactive thin films. II. application to polypyrrole », *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 3192-3201 (2002).
- ⁷⁰C. GABRIELLI et H. PERROT, « AC-Electrogravimetry Investigation in Electroactive Thin Films », in *Modern Aspects of Electrochemistry No. 44*, t. 44, sous la dir. de M. SCHLESINGER, Series Title : Modern Aspects of Electrochemistry (Springer New York, New York, NY, 2009), p. 151-238.
- ⁷¹O. ALEV, N. SARICA, O. ÖZDEMİR, L. Ç. ARSLAN, S. BÜYÜKKÖSE et Z. Z. ÖZTÜRK, « Cu-doped ZnO nanorods based QCM sensor for hazardous gases », *Journal of Alloys and Compounds* **826**, 154177 (2020).
- ⁷²M. VARGA, A. LAPOSA, P. KULHA, J. KROUTIL, M. HUSAK et A. KROMKA, « Quartz crystal microbalance gas sensor with nanocrystalline diamond sensitive layer : quartz crystal microbalance gas sensor », *physica status solidi (b)* **252**, 2591-2597 (2015).
- ⁷³F. PASCAL-DELANNOY, B. SORLI et A. BOYER, « Quartz crystal microbalance (QCM) used as humidity sensor », *Sensors and Actuators A: Physical* **84**, 285-291 (2000).
- ⁷⁴E. ZAMPETTI, A. MACAGNANO, P. PAPA, A. BEARZOTTI, F. PETRACCHINI, L. PACIUCCI et N. PIRRONE, « Exploitation of an integrated microheater on QCM sensor in particulate matter measurements », *Sensors and Actuators A: Physical* **264**, 205-211 (2017).
- ⁷⁵A. L. SMITH et H. M. SHIRAZI, « Principles of quartz crystal microbalance/heat conduction calorimetry : measurement of the sorption enthalpy of hydrogen in palladium », *Thermochimica Acta* **432**, 202-211 (2005).
- ⁷⁶M. RODAHL et B. KASEMO, « On the measurement of thin liquid overlayers with the quartz-crystal microbalance », *Sensors and Actuators A: Physical* **54**, 448-456 (1996).
- ⁷⁷G. KOROTCENKOV et B. CHO, « Metal oxide composites in conductometric gas sensors : achievements and challenges », *Sensors and Actuators B: Chemical* **244**, 182-210 (2017).
- ⁷⁸G. DI FRANCIA, B. ALFANO et V. LA FERRARA, « Conductometric gas nanosensors », *Journal of Sensors* **2009**, 1-18 (2009).
- ⁷⁹G. HUSEYNOVA, « Inorganic versus organic semiconductors », *Material Science & Engineering International Journal* **4** (2020).
- ⁸⁰M. WAGH, G. JAIN, D. PATIL, S. PATIL et L. PATIL, « Modified zinc oxide thick film resistors as NH₃ gas sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical* **115**, 128-133 (2006).

- ⁸¹G. BARILLARO, A. DILIGENTI, G. MAROLA et L. STRAMBINI, « A silicon crystalline resistor with an adsorbing porous layer as gas sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical* **105**, 278-282 (2005).
- ⁸²T.-S. WANG, Q.-S. WANG, C.-L. ZHU, Q.-Y. OUYANG, L.-H. QI, C.-Y. LI, G. XIAO, P. GAO et Y.-J. CHEN, « Synthesis and enhanced H₂S gas sensing properties of α -MoO₃/CuO p-n junction nanocomposite », *Sensors and Actuators B: Chemical* **171-172**, 256-262 (2012).
- ⁸³Q. SUN, Z. WU, B. CAO, X. CHEN, C. ZHANG, T. SHAYMURAT, H. DUAN, J. ZHANG et M. ZHANG, « Gas sensing performance of biomass carbon materials promoted by nitrogen doping and p-n junction », *Applied Surface Science* **592**, 153254 (2022).
- ⁸⁴G. GUILLAUD, J. SIMON et J. GERMAIN, « Metallophthalocyanines : gas sensors, resistors and field effect transistors », *Coordination Chemistry Reviews* **178-180**, 1433-1484 (1998).
- ⁸⁵C. ZHANG, P. CHEN et W. HU, « Organic field-effect transistor-based gas sensors », *Chemical Society Reviews* **44**, 2087-2107 (2015).
- ⁸⁶M. BOUVET, « Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors », *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **384**, 366-373 (2005).
- ⁸⁷N. BARSAN, D. KOZIEJ et U. WEIMAR, « Metal oxide-based gas sensor research : how to ? », *Sensors and Actuators B: Chemical* **121**, 18-35 (2007).
- ⁸⁸A. VÁZQUEZ-LÓPEZ, J. BARTOLOMÉ, A. CREMADES et D. MAESTRE, « High-performance room-temperature conductometric gas sensors : materials and strategies », *Chemosensors* **10**, 227 (2022).
- ⁸⁹M. SHAFIEI, J. BRADFORD, H. KHAN, C. PILOTO, W. WLODARSKI, Y. LI et N. MOTTA, « Low-operating temperature NO₂ gas sensors based on hybrid two-dimensional SnS₂-reduced graphene oxide », *Applied Surface Science* **462**, 330-336 (2018).
- ⁹⁰J. YU, X. YU, L. ZHANG et H. ZENG, « Ammonia gas sensor based on pentacene organic field-effect transistor », *Sensors and Actuators B: Chemical* **173**, 133-138 (2012).
- ⁹¹J. C. D. BRAND, *Lines of light : the sources of dispersive spectroscopy, 1800-1930* (Gordon et Breach, Australia Austria China [etc.], 1995).
- ⁹²E. S. RUSSELL, V. DZIEKAN, J. CHI, S. WALDO, S. N. PRESSLEY, P. O'KEEFFE et B. K. LAMB, « Adjustment of CO₂ flux measurements due to the bias in the EC150 infrared gas analyzer », *Agricultural and Forest Meteorology* **276-277**, 107593 (2019).
- ⁹³T. LIANG, S. QIAO, X. LIU et Y. MA, « Highly sensitive hydrogen sensing based on tunable diode laser absorption spectroscopy with a 2.1 μ m diode laser », *Chemosensors* **10**, 321 (2022).
- ⁹⁴J.-n. CAO, K.-k. ZHANG, Z. WANG, R. YANG et Y. WANG, « Optic Fiber Methane Gas Sensor Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy », in *2010 Symposium on Photonics and Optoelectronics* (juin 2010), p. 1-5.
- ⁹⁵Q. HE, C. ZHENG, H. LIU, Y. WANG et F. K. TITTEL, « A near-infrared gas sensor system based on tunable laser absorption spectroscopy and its application in CH₄C₂H₂ detection », in , sous la dir. de M. RAZEGHI (27 jan. 2017), p. 1011135.
- ⁹⁶A. KARPFF et G. N. RAO, « Real-time trace gas sensor using a multimode diode laser and multiple-line integrated cavity enhanced absorption spectroscopy », *Applied Optics* **54**, 6085 (2015).

- ⁹⁷H. ASHIZAWA, S. YAMAGUCHI, M. ENDO, S. OHARA, M. TAKAHASHI, K. NANRI et T. FUJIOKA, « Development of a nitrogen dioxide gas sensor based on mid-infrared absorption spectroscopy. », *The Review of Laser Engineering* **31**, 151-155 (2003).
- ⁹⁸L. TOMBEZ, E. J. ZHANG, J. S. ORCUTT, S. KAMLAPURKAR et W. M. J. GREEN, « Methane absorption spectroscopy on a silicon photonic chip », *Optica* **4**, 1322 (2017).
- ⁹⁹C. RANACHER, C. CONSANI, N. VOLLERT, A. TORTSCHANOFF, M. BERGMEISTER, T. GRILLE et B. JAKOBY, « Characterization of Evanescent Field Gas Sensor Structures Based on Silicon Photonics », *IEEE Photonics Journal* **10**, 1-14 (2018).
- ¹⁰⁰G. STEWART, W. JIN et B. CULSHAW, « Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near-infrared », *Sensors and Actuators B: Chemical* **38**, 42-47 (1997).
- ¹⁰¹G. STEWART, F. MUHAMMAD et B. CULSHAW, « Sensitivity improvement for evanescent-wave gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical* **11**, 521-524 (1993).
- ¹⁰²A. ARGYROS, « Structure, properties and characteristics of optical fibres », in *Handbook of textile fibre structure* (Elsevier, 2009), p. 458-484.
- ¹⁰³G. HUMBERT, J. C. KNIGHT, G. BOUWMANS, P. S. J. RUSSELL, D. P. WILLIAMS, P. J. ROBERTS et B. J. MANGAN, « Hollow core photonic crystal fibers for beam delivery », *Optics Express* **12**, 1477 (2004).
- ¹⁰⁴F. COUNY, F. BENABID et P. S. LIGHT, « Large-pitch kagome-structured hollow-core photonic crystal fiber », *Optics Letters* **31**, 3574 (2006).
- ¹⁰⁵W. WADSWORTH, R. PERCIVAL, G. BOUWMANS, J. KNIGHT, T. BIRKS, T. HEDLEY et P. ST. J. RUSSELL, « Very high numerical aperture fibers », *IEEE Photonics Technology Letters* **16**, 843-845 (2004).
- ¹⁰⁶C. XIONG et W. J. WADSWORTH, « Polarized supercontinuum in birefringent photonic crystal fibre pumped at 1064 nm and application to tuneable visible/UV generation », *Optics Express* **16**, 2438 (2008).
- ¹⁰⁷G. PICKRELL, W. PENG et A. WANG, « Random-hole optical fiber evanescent-wave gas sensing », *Optics Letters* **29**, 1476 (2004).
- ¹⁰⁸D. LOPEZ-TORRES, A. LOPEZ-ALDABA, C. ELOSUA AGUADO, J.-L. AUGUSTE, R. JAMIER, P. ROY, M. LOPEZ-AMO et F. J. ARREGUI, « Sensitivity Optimization of a Microstructured Optical Fiber Ammonia Gas Sensor by Means of Tuning the Thickness of a Metal Oxide Nano-Coating », *IEEE Sensors Journal* **19**, 4982-4991 (2019).
- ¹⁰⁹G. HUANG, Y. LI, C. CHEN, Z. YUE, W. ZHAI, M. LI et B. YANG, « Hydrogen sulfide gas sensor based on titanium dioxide/amino-functionalized graphene quantum dots coated photonic crystal fiber », *Journal of Physics D: Applied Physics* **53**, 325102 (2020).
- ¹¹⁰W. H. STEEL, *Interferometry*, 2nd ed., 1st paperback ed, Cambridge studies in modern optics 1 (Cambridge University Press, Cambridge [Cambridgeshire]; New York, 1986), 308 p.
- ¹¹¹MARZUARMAN, M. RIVAI, T. A. SARDJONO et D. PURWANTO, « Investigation of michelson interferometer for volatile organic compound sensor », *Journal of Physics: Conference Series* **853**, 012017 (2017).
- ¹¹²G.-m. MA, C. SHI, W.-q. QIN, Y.-b. LI, H.-y. ZHOU et C.-r. LI, « A Non-Intrusive Electrical Discharge Localization Method for Gas Insulated Line Based on Phase-Sensitive OTDR and Michelson Interferometer », *IEEE Transactions on Power Delivery* **34**, 1324-1331 (2019).

- ¹¹³R. CHU, C. GUAN, Y. BO, J. SHI, Z. ZHU, P. LI, J. YANG et L. YUAN, « All-optical graphene-oxide humidity sensor based on a side-polished symmetrical twin-core fiber michelson interferometer », *Sensors and Actuators B: Chemical* **284**, 623-627 (2019).
- ¹¹⁴S. HE, Y. LIU, W. FENG, B. LI, X. YANG et X. HUANG, « Carbon monoxide gas sensor based on an α -Fe₂O₃/reduced graphene oxide quantum dots composite film integrated Michelson interferometer », *Measurement Science and Technology* **33**, 035102 (2022).
- ¹¹⁵H. NIU, P. YU, Y. ZHU, Z. JING, P. LI, B. WANG, C. MA, J. WANG, J. WU, A. O. GOVOROV, A. NEOGI et Z. M. WANG, « Mach-zehnder interferometer based integrated-photonic acetone sensor approaching the sub-ppm level detection limit », *Optics Express* **30**, 29665 (2022).
- ¹¹⁶A. K. TARAS, A. TUNIZ, M. A. BAJWA, V. NG, J. M. DAWES, C. G. POULTON et C. M. DE STERKE, « Shortcuts to adiabaticity in waveguide couplers–theory and implementation », *Advances in Physics: X* **6**, 1894978 (2021).
- ¹¹⁷N. FABRICIUS, G. GAUGLITZ et J. INGENHOFF, « A gas sensor based on an integrated optical mach-zehnder interferometer », *Sensors and Actuators B: Chemical* **7**, 672-676 (1992).
- ¹¹⁸R. S. EL SHAMY, M. A. SWILLAM, M. M. ELRAYANY, A. SULTAN et X. LI, « Compact gas sensor using silicon-on-insulator loop-terminated mach-zehnder interferometer », *Photonics* **9**, 8 (2021).
- ¹¹⁹B. LIEDBERG, C. NYLANDER et I. LUNSTRÖM, « Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing », *Sensors and Actuators* **4**, 299-304 (1983).
- ¹²⁰E. KRETSCHMANN et H. RAETHER, « Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light », *Zeitschrift für Naturforschung A* **23**, 2135-2136 (1968).
- ¹²¹A. K. MISHRA et S. K. MISHRA, « Gas sensing in kretschmann configuration utilizing bi-metallic layer of rhodium-silver in visible region », *Sensors and Actuators B: Chemical* **237**, 969-973 (2016).
- ¹²²I. A. NECHEPURENKO, D. P. KULIKOVA, V. V. KORNIENKO, K. N. AFANASIEV, L. A. SHEKOYAN, A. V. BARYSHEV et A. V. DOROFEENKO, « Evaluating the response time of an optical gas sensor based on gasochromic nanostructures », *Sensors* **21**, 8472 (2021).
- ¹²³A. P. S. GAHLOT, A. PALIWAL et A. KAPOOR, « Theoretical and experimental investigation on SPR gas sensor based on ZnO/polypyrrole interface for ammonia sensing applications », *Plasmonics* **17**, 1619-1632 (2022).
- ¹²⁴D.-Y. LU, W. LI, H. ZHOU, X. CAO, Y. ZHU, K.-J. WANG, H.-J. LUO, J.-B. LI, X.-M. ZHANG, M.-D. HE, L. XU et J.-Q. LIU, « Waveguide-coupled surface plasmon resonance sensor for both liquid and gas detections », *Plasmonics* **15**, 1123-1131 (2020).
- ¹²⁵M. FLEISCHMANN, P. HENDRA et A. MCQUILLAN, « Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode », *Chemical Physics Letters* **26**, 163-166 (1974).
- ¹²⁶K. YANG, K. ZHU, Y. WANG, Z. QIAN, Y. ZHANG, Z. YANG, Z. WANG, L. WU, S. ZONG et Y. CUI, « Ti₃C₂T_x M_xene-loaded 3d substrate toward on-chip multi-gas sensing with surface-enhanced raman spectroscopy (SERS) barcode readout », *ACS Nano* **15**, 12996-13006 (2021).
- ¹²⁷K. YANG, S. ZONG, Y. ZHANG, Z. QIAN, Y. LIU, K. ZHU, L. LI, N. LI, Z. WANG et Y. CUI, « Array-assisted SERS microfluidic chips for highly sensitive and multiplex gas sensing », *ACS Applied Materials & Interfaces* **12**, 1395-1403 (2020).

- ¹²⁸R. GAUR, H. M. PADHY et M. ELAYAPERUMAL, « Surface plasmon assisted toxic chemical NO₂ gas sensor by Au/ZnO functional thin films », *Journal of Sensors and Sensor Systems* **10**, 163-169 (2021).
- ¹²⁹C. ZHANG, Z. LIU, C. CAI, Z. YANG et Z.-M. QI, « Surface plasmon resonance gas sensor with a nanoporous gold film », *Optics Letters* **47**, 4155 (2022).
- ¹³⁰F. GU, G. WU et H. ZENG, « Hybrid photon–plasmon mach–zehnder interferometers for highly sensitive hydrogen sensing », *Nanoscale* **7**, 924-929 (2015).
- ¹³¹S. AFSHEEN, T. IQBAL, M. AFTAB, A. BASHIR, A. TEHSEEN, M. Y. KHAN et M. IJAZ, « Modeling of 1D Au plasmonic grating as efficient gas sensor », *Materials Research Express* **6**, 126203 (2019).
- ¹³²Q. CHEN, L. LIANG, Q. ZHENG, Y. ZHANG, L. WEN, 1. INSTITUTE OF NANOPHOTONICS, JINAN UNIVERSITY, GUANGZHOU 511443, CHINA et 2. UNIVERSITY OF ELECTRONIC SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA, CHENGDU 610054, CHINA., « On-chip read-out plasmonic mid-IR gas sensor », *Opto-Electronic Advances* **3**, 190040-190040 (2020).
- ¹³³J. B. GOODENOUGH, « The two components of the crystallographic transition in VO₂ », *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 490-500 (1971).
- ¹³⁴M. S. NIEUWENHUIZEN, A. J. NEDERLOF et A. COOMANS, « A SAW gas sensor for NO₂. chemically immobilized phthalocyanines as chemical interface », *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* **330**, 123-124 (1988).
- ¹³⁵A. SZCZUREK et K. LORENZ, « Copper phthalocyanine layer as an organic semiconductor sensor of NO₂ in air », *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **41**, 57-63 (1990).
- ¹³⁶Y. SADAOKA, T. A. JONES, G. S. REVELL et W. GÖPEL, « Effects of morphology on NO₂ detection in air at room temperature with phthalocyanine thin films », *Journal of Materials Science* **25**, 5257-5268 (1990).
- ¹³⁷D. ZHU, M. PETTY et M. HARRIS, « An optical sensor for nitrogen dioxide based on a copper phthalocyanine langmuir—blodgett film », *Sensors and Actuators B: Chemical* **2**, 265-269 (1990).
- ¹³⁸S. DOGO, J.-P. GERMAIN, C. MALEYSSON et A. PAULY, « Interaction of NO₂ with copper phthalocyanine thin films II : application to gas sensing », *Thin Solid Films* **219**, 251-256 (1992).
- ¹³⁹K. MORIYA, H. ENOMOTO et Y. NAKAMURA, « Characteristics of the substituted metal phthalocyanine NO₂ sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical* **13**, 412-415 (1993).
- ¹⁴⁰M. PASSARD, C. MALEYSSON, A. PAULY, S. DOGO, J.-P. GERMAIN et J.-P. BLANC, « Gas sensitivity of phthalocyanine thin films », *Sensors and Actuators B: Chemical* **19**, 489-492 (1994).
- ¹⁴¹M. von SCHICKFUS, R. STANZEL, T. KAMMERECK, D. WEISKAT, W. DITTRICH et H. FUCHS, « Improving the SAW gas sensor : device, electronics and sensor layer », *Sensors and Actuators B: Chemical* **19**, 443-447 (1994).
- ¹⁴²S.-R. KIM, S.-A. CHOI, J.-D. KIM, K. CHOI, S. PARK et Y. CHANG, « The characteristics of metallophthalocyanine mono-, multilayer and application to the gas sensor for NO₂ », *Synthetic Metals* **71**, 2293-2294 (1995).
- ¹⁴³C. PARK, D. HYUN YUN, S.-T. KIM et Y. WOO PARK, « Enhancement of the NO₂-sensing capability of copper phthalocyanine by measuring the relative resistance change », *Sensors and Actuators B: Chemical* **30**, 23-27 (1996).

- ¹⁴⁴R. RELLA, A. SERRA, P. SICILIANO, A. TEPORE, L. VALLI et A. ZOCCO, « NO₂ gas detection by langmuir-blodgett films of copper phthalocyanine multilayer structures », *Supramolecular Science* **4**, 461-464 (1997).
- ¹⁴⁵A. HASSAN, A. RAY, J. TRAVIS, Z. GHASSEMLOOY, M. COOK, A. ABASS et R. COLLINS, « The effect of NO₂ on optical absorption in langmuir-blodgett films of octa-substituted amphiphilic copper phthalocyanine molecules », *Sensors and Actuators B: Chemical* **49**, 235-239 (1998).
- ¹⁴⁶Q. ZHOU et R. GOULD, « A study of the response rate to nitrogen dioxide exposure in metal phthalocyanine thin film sensors », *Thin Solid Films* **317**, 436-439 (1998).
- ¹⁴⁷T. KUDO, M. KIMURA, K. HANABUSA, H. SHIRAI et T. SAKAGUCHI, « Fabrication of gas sensors based on soluble phthalocyanines », *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* **03**, 65-69 (1999).
- ¹⁴⁸M. JOHN, J. THOMAS, K. P. UNNIKRISSHANN, P. RADHAKRISHNAN, V. P. N. NAMPOORI et C. P. G. VALLABHAN, « NO₂ detection with a fiber optic evanescent wave sensor », in , sous la dir. de R. A. LIEBERMAN, A. K. ASUNDI et H. ASANUMA (11 nov. 1999), p. 173-178.
- ¹⁴⁹M. NEWTON, T. STARKE, G. MCHALE et M. WILLIS, « The effect of NO₂ doping on the gas sensing properties of copper phthalocyanine thin film devices », *Thin Solid Films* **360**, 10-12 (2000).
- ¹⁵⁰M. NEWTON, T. STARKE, M. WILLIS et G. MCHALE, « NO₂ detection at room temperature with copper phthalocyanine thin film devices », *Sensors and Actuators B: Chemical* **67**, 307-311 (2000).
- ¹⁵¹C. MÜLLER, T. NIRMAIER, A. RÜGEMER et M. SCHICKFUS, « Sensitive NO₂ detection with surface acoustic wave devices using a cyclic measuring technique », *Sensors and Actuators B: Chemical* **68**, 69-73 (2000).
- ¹⁵²Y.-L. LEE, W.-C. TSAI, C.-H. CHANG et Y.-M. YANG, « Effects of heat annealing on the film characteristics and gas sensing properties of substituted and un-substituted copper phthalocyanine films », *Applied Surface Science* **172**, 191-199 (2001).
- ¹⁵³Y.-L. LEE, W.-C. TSAI et J.-R. MAA, « Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films », *Applied Surface Science* **173**, 352-361 (2001).
- ¹⁵⁴J. HECHNER et W. SOLUCH, « Effect of copper phthalocyanine layer thickness on properties of SAW NO₂ sensor », *Electronics Letters* **38**, 841 (2002).
- ¹⁵⁵Y.-L. LEE, C.-Y. HSIAO, C.-H. CHANG et Y.-M. YANG, « Effects of sensing temperature on the gas sensing properties of copper phthalocyanine and copper tetra-tert-butyl phthalocyanine films », *Sensors and Actuators B: Chemical* **94**, 169-175 (2003).
- ¹⁵⁶Y.-L. LEE, C.-Y. SHEU et R.-H. HSIAO, « Gas sensing characteristics of copper phthalocyanine films : effects of film thickness and sensing temperature », *Sensors and Actuators B: Chemical* **99**, 281-287 (2004).
- ¹⁵⁷T. PUSTELNY, J. IGNAC-NOWICKA et Z. OPILSKY, « Experimental investigation of thin metalphthalocyanine layers CuPc, PbPc, NiPc by plasmon resonance method to be applied in NO₂-sensors », *Optica Applicata* **34**, 249-264 (2004).
- ¹⁵⁸T. PUSTELNY, J. IGNAC-NOWICKA et Z. OPILSKI, « Investigations of metalphthalocyanine CuPc and PbPc layers by plasmon resonance method for NO₂ sensors », in , sous la dir. de J. WOJCIK et W. WOJCIK (8 sept. 2004), p. 161-169.

- ¹⁵⁹T. PUSTELNY, J. IGNAC-NOWICKA et Z. OPILSKY, « Optical investigations on layered metalphthalocyanine nanostructures affected by NO₂ applying the surface plasmon resonance method », *Optica Applicata* **34**, 563-572 (2004).
- ¹⁶⁰J. BRUNET, A. PAULY, L. MAZET, J. GERMAIN, M. BOUVET et B. MALEZIEUX, « Improvement in real time detection and selectivity of phthalocyanine gas sensors dedicated to oxidizing pollutants evaluation », *Thin Solid Films* **490**, 28-35 (2005).
- ¹⁶¹T. BASOVA, E. KOLATSOV et I. IGUMENOV, « Spectral investigation of interaction of copper phthalocyanine with nitrogen dioxide », *Sensors and Actuators B: Chemical* **105**, 259-265 (2005).
- ¹⁶²T. PUSTELNY, J. IGNAC-NOWICKA et Z. OPILSKI, « Investigations of refraction properties of metalphthalocyanine nanostructures after NO₂ action by means of plasmon resonance method », in (23 fév. 2005), p. 622.
- ¹⁶³A. OPREA, U. WEIMAR, E. SIMON, M. FLEISCHER, H.-P. FRERICHS, C. WILBERTZ et M. LEHMANN, « Copper phthalocyanine suspended gate field effect transistors for NO₂ detection », *Sensors and Actuators B: Chemical* **118**, 249-254 (2006).
- ¹⁶⁴Y.-L. LEE et C.-H. CHANG, « NO₂ sensing characteristics of copper phthalocyanine films : effects of low temperature annealing and doping time », *Sensors and Actuators B: Chemical* **119**, 174-179 (2006).
- ¹⁶⁵Q. CHENG-JUN, D. YAN-WEI, Z. QUAN-LIANG, Q. WEI, Y. JIE, S. YAN-MEI et C. MAO-SHENG, « Nitrogen Dioxide Sensing Properties and Mechanism of Copper Phthalocyanine Film », *Chinese Physics Letters* **25**, 3590-3592 (2008).
- ¹⁶⁶N. PADMA, A. JOSHI, A. SINGH, S. DESHPANDE, D. ASWAL, S. GUPTA et J. YAKHMI, « NO₂ sensors with room temperature operation and long term stability using copper phthalocyanine thin films », *Sensors and Actuators B: Chemical* **143**, 246-252 (2009).
- ¹⁶⁷D. TOMECEK, M. HRUSKA, P. FITL, J. VLCEK, E. MARESOVA, S. HAVLOVA, L. PATRONE et M. VRNATA, « Phthalocyanine photoregeneration for low power consumption chemiresistors », *ACS Sensors* **3**, 2558-2565 (2018).
- ¹⁶⁸L. S. CHIA, Y. H. DU, S. PALALE et P. S. LEE, « Interaction of copper phthalocyanine with nitrogen dioxide and ammonia investigation using X-ray absorption spectroscopy and chemiresistive gas measurements », *ACS Omega* **4**, 10388-10395 (2019).
- ¹⁶⁹A. KUMAR, R. MEUNIER-PREST et M. BOUVET, « Organic heterojunction devices based on phthalocyanines : a new approach to gas chemosensing », *Sensors* **20**, 4700 (2020).
- ¹⁷⁰L. WANG, L. WANG, G. YANG, Q. XIE, S. ZHONG, X. SU, Y. HOU et B. ZHANG, « Improvement of sensing properties for copper phthalocyanine sensors based on polymer nanofibers scaffolds », *Langmuir* **36**, 4532-4539 (2020).
- ¹⁷¹Y. ZHU, J. DONG, G. LI, C. LIU, Q. XIE, L. WANG, L. J. WANG et M. YOU, « Bilayer polymer dielectric systems for high response NO₂ gas sensors », *Materials Letters* **288**, 129370 (2021).
- ¹⁷²A. SHATY et H. BANIMUSLEM, « Optical Characterizations and Gas Detection Study of Metalo-Phthalocyanine Thin Film Species », *Journal of Nanostructures* **12** (2022).
- ¹⁷³C.-F. CHIOU, B. J. MARIÑAS et J. Q. ADAMS, « Modified indigo method for gaseous and aqueous ozone analyses », *Ozone: Science & Engineering* **17**, 329-344 (1995).
- ¹⁷⁴M. ALEXY, G. VOSS et J. HEINZE, « Optochemical sensor for determining ozone based on novel soluble indigo dyes immobilised in a highly permeable polymeric film », *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**, 1628-1641 (2005).

- ¹⁷⁵Y. Y. MARUO, « Measurement of ambient ozone using newly developed porous glass sensor », *Sensors and Actuators B: Chemical* **126**, 485-491 (2007).
- ¹⁷⁶E. P. FELIX et A. A. CARDOSO, « Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet », *Journal of the Brazilian Chemical Society* **17**, 296-301 (2006).
- ¹⁷⁷F. HOPKINSON et D. RITTENHOUSE, « An Optical Problem, Proposed by Mr. Hopkinson, and Solved by Mr. Rittenhouse », *Transactions of the American Philosophical Society* **2**, 201 (1786).
- ¹⁷⁸J. A. PLASCYK, « The MK II fraunhofer line discriminator (FLD-II) for airborne and orbital remote sensing of solar-stimulated luminescence », *Optical Engineering* **14** (1975).
- ¹⁷⁹E. G. LOEWEN et E. POPOV, *Diffraction gratings and applications*, 0^e éd. (CRC Press, 8 oct. 2018).
- ¹⁸⁰C. J. CHANG-HASNAIN et W. YANG, « High-contrast gratings for integrated optoelectronics », *Advances in Optics and Photonics* **4**, 379 (2012).
- ¹⁸¹L. MAIWALD, S. LANG, D. JALAS, H. RENNER, A. Y. PETROV et M. EICH, « Ewald sphere construction for structural colors », *Opt. Express* **26**, 11352-11365 (2018).
- ¹⁸²N. LYNDIN et B. USIEVICH, *MC Grating*, version 2013-12-12, 2013.
- ¹⁸³J. CHANDEZON, G. RAOULT et D. MAYSTRE, « A new theoretical method for diffraction gratings and its numerical application », *Journal of Optics* **11**, 235-241 (1980).
- ¹⁸⁴L. LI, J. CHANDEZON, G. GRANET et J.-P. PLUMEY, « Rigorous and efficient grating-analysis method made easy for optical engineers », *Applied Optics* **38**, 304 (1999).
- ¹⁸⁵L. LI, « Multilayer-coated diffraction gratings : differential method of chandezon et al. revisited », *Journal of the Optical Society of America A* **11**, 2816 (1994).
- ¹⁸⁶L. LI, « Oblique-coordinate-system-based chandezon method for modeling one-dimensionally periodic, multilayer, inhomogeneous, anisotropic gratings », *Journal of the Optical Society of America A* **16**, 2521 (1999).
- ¹⁸⁷M. G. MOHARAM et T. K. GAYLORD, « Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction », *Journal of the Optical Society of America* **71**, 811 (1981).
- ¹⁸⁸P. LALANNE et G. M. MORRIS, « Highly improved convergence of the coupled-wave method for TM polarization », *Journal of the Optical Society of America A* **13**, 779 (1996).
- ¹⁸⁹A. HESSEL et A. OLINER, « Wood's anomaly effects on gratings of large amplitude », *Optics Communications* **59**, 327-330 (1986).
- ¹⁹⁰J. STRONG, « Effect of evaporated films on energy distribution in grating spectra », *Physical Review* **49**, 291-296 (1936).
- ¹⁹¹U. FANO, « Some theoretical considerations on anomalous diffraction gratings », *Physical Review* **50**, 573-573 (1936).
- ¹⁹²U. FANO, « The theory of anomalous diffraction gratings and of quasi-stationary waves on metallic surfaces (sommerfeld's waves) », *Journal of the Optical Society of America* **31**, 213 (1941).
- ¹⁹³A. HESSEL et A. A. OLINER, « A new theory of wood's anomalies on optical gratings », *Applied Optics* **4**, 1275 (1965).
- ¹⁹⁴J. SAUVAGE-VINCENT, « Les modes de plasmon sur film métallique ondulé, appliqués aux documents de sécurité », thèse de doct. (Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2013), 138 p.

- ¹⁹⁵K. M. MCPHEAK, S. V. JAYANTI, S. J. P. KRESS, S. MEYER, S. IOTTI, A. ROSSINELLI et D. J. NORRIS, « Plasmonic films can easily be better : rules and recipes », *ACS Photonics* **2**, 326-333 (2015).
- ¹⁹⁶P. BERINI, « Long-range surface plasmon polaritons », *Advances in Optics and Photonics* **1**, 484 (2009).
- ¹⁹⁷J. D. JACKSON, *Classical electrodynamics*, 3rd ed (Wiley, New York, 1999), 808 p.
- ¹⁹⁸E. POPOV, B. BOZKOV et M. NEVIERE, « The inverted surface plasmon resonance : phenomenological explanation », *Journal of Modern Optics* **43**, 1101-1110 (1996).
- ¹⁹⁹R. MCPHEDRAN et D. MAYSTRE, « A detailed theoretical study of the anomalies of a sinusoidal diffraction grating », *Optica Acta: International Journal of Optics* **21**, 413-421 (1974).
- ²⁰⁰R. C. M. PHEDRAN et D. MAYSTRE, « Theoretical study of the diffraction anomalies of holographic gratings », *Nouvelle Revue d'Optique* **5**, 241-247 (1974).
- ²⁰¹M. C. HUTLEY, « An experimental study of the anomalies of sinusoidal diffraction gratings », *Optica Acta: International Journal of Optics* **20**, 607-624 (1973).
- ²⁰²A. A. MARADUDIN, I. SIMONSEN, J. POLANCO et R. M. FITZGERALD, « Rayleigh and Wood anomalies in the diffraction of light from a perfectly conducting reflection grating », *Journal of Optics* **18**, 024004 (2016).
- ²⁰³A. V. TISHCHENKO et O. PARRIAUX, « Coupled-Mode Analysis of the Low-Loss Plasmon-Triggered Switching Between the 0th and -1st Orders of a Metal Grating », *IEEE Photonics Journal* **7**, 1-9 (2015).
- ²⁰⁴E. POPOV, L. TSONEV et D. MAYSTRE, « Gratings—general properties of the littrow mounting and energy flow distribution », *Journal of Modern Optics* **37**, 367-377 (1990).
- ²⁰⁵E. LAFFONT, N. CRESPO-MONTEIRO, A. VALOUR, P. BERINI et Y. JOURLIN, « Differential sensing with replicated plasmonic gratings interrogated in the optical switch configuration », *Sensors* **23**, 1188 (2023).
- ²⁰⁶G. G. BILODEAU, « The Weierstrass transform and Hermite polynomials », *Duke Mathematical Journal* **29** (1962).
- ²⁰⁷J. M. ELSON, J. P. RAHN et J. M. BENNETT, « Relationship of the total integrated scattering from multilayer-coated optics to angle of incidence, polarization, correlation length, and roughness cross-correlation properties », *Applied Optics* **22**, 3207 (1983).
- ²⁰⁸T. TREEBUPACHATSAKUL, S. SHINNAKERDCHOKE et S. PECHPRASARN, « Analysis of effects of surface roughness on sensing performance of surface plasmon resonance detection for refractive index sensing application », *Sensors* **21**, 6164 (2021).
- ²⁰⁹M. KANSO, S. CUENOT et G. LOUARN, « Roughness effect on the SPR measurements for an optical fibre configuration : experimental and numerical approaches », *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **9**, 586-592 (2007).
- ²¹⁰S. AGARWAL, P. GIRI, Y. K. PRAJAPATI et P. CHAKRABARTI, « Effect of Surface Roughness on the Performance of Optical SPR Sensor for Sucrose Detection : Fabrication, Characterization, and Simulation Study », *IEEE Sensors Journal* **16**, 8865-8873 (2016).
- ²¹¹S. AGARWAL, Y. PRAJAPATI et V. SINGH, « Influence of metal roughness on SPR sensor performance », *Optics Communications* **383**, 113-118 (2017).

- ²¹²H. BRUHIER, I. VERRIER, T. GUEYE, C. VARENNE, A. NDIAYE, O. PARRIAUX, C. VEILLAS, S. REYNAUD, J. BRUNET et Y. JOURLIN, « Effect of roughness on surface plasmons propagation along deep and shallow metallic diffraction gratings », *Optics Letters* **47**, 349 (2022).
- ²¹³H. KU, « Notes on the use of propagation of error formulas », *Journal of Research of the National Bureau of Standards, Section C: Engineering and Instrumentation* **70C**, 263 (1966).
- ²¹⁴P. VIRTANEN, R. GOMMERS, T. E. OLIPHANT, M. HABERLAND, T. REDDY, D. COURNAPEAU, E. BUROVSKI, P. PETERSON, W. WECKESSER et ET AL., « SciPy 1.0 : fundamental algorithms for scientific computing in python », *Nature Methods* **17**, 261-272 (2020).
- ²¹⁵J. MUNKHAMMAR, L. MATTSSON et J. RYDÉN, « Polynomial probability distribution estimation using the method of moments », *PLOS ONE* **12**, sous la dir. de F. RAPALLO, e0174573 (2017).
- ²¹⁶S. KOTZ, C. B. READ, N. BALAKRISHNAN, B. VIDAKOVIC et N. L. JOHNSON, *Encyclopedia of statistical sciences*, 1^{re} éd. (Wiley, 15 juil. 2004).
- ²¹⁷P.-A. CORNILLON et É. MATZNER-LØBER, *Régression : théorie et applications*, Statistiques et probabilités appliquées (Springer, Paris Berlin Heidelberg [etc.], 2006).
- ²¹⁸A. GELMAN et J. HILL, *Data analysis using regression and multilevel/hierarchical models*, Analytical methods for social research, OCLC : ocm67375137 (Cambridge University Press, Cambridge ; New York, 2007), 625 p.
- ²¹⁹COHEN, *Applied multiple regression/correlation analysis for the behavioral sciences*, 3^e éd. (Routledge, 17 juin 2013).
- ²²⁰N. R. DRAPER et H. SMITH, *Applied regression analysis*, 3rd ed, Wiley series in probability and statistics (Wiley, New York, 1998), 706 p.
- ²²¹F. PEDREGOSA, G. VAROQUAUX, A. GRAMFORT, V. MICHEL, B. THIRION, O. GRISEL, M. BLONDEL, P. PRETTENHOFER, R. WEISS, V. DUBOURG, J. VANDERPLAS, A. PASSOS, D. COURNAPEAU, M. BRUCHER, M. PERROT et É. DUCHESNAY, « Scikit-learn : Machine Learning in Python », *Journal of Machine Learning Research* **12**, 2825-2830 (2011).
- ²²²C. KOCH et T. J. RINKE, *Photolithography : basics of microstructuring*, 1st edition (MicroChemicals GmbH, Ulm, Germany, 2017), 205 p.
- ²²³L. BERTHOD, « La photolithographie cylindrique sur revêtement sol-gel photogravable », thèse de doct. (Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2017), 199 p.
- ²²⁴B. DELMAS, « Pierre-François Verhulst et la loi logistique de la population », *Mathématiques et sciences humaines* (2004).
- ²²⁵C. ALLEAUME, « Étude de la modification de la source dans l'utilisation de la méthode de co-optimisation source masque en lithographie optique, mise en œuvre et applications. », thèse de doct. (Université de Lyon, 2014), 210 p.
- ²²⁶M. LAHMANI, C. DUPAS et P. HOUDY, *Nanotechnologies et nanophysique*, Nouvelle éd. revue et augmentée, Les nanosciences 1 (Belin, Paris, 2006).
- ²²⁷A. USHKOV, « Extraordinary optical transmission in holographic and polycrystalline diffractive nanostructures », thèse de doct. (Université de Lyon, Saint-Etienne, 2020), 180 p.

- ²²⁸REOLON, « Interférométrie spectrale pour la mesure de dispersion et la géométrie de surface », thèse de doct. (Université Jean Monnet de Saint-Etienne, Saint-Etienne, 2006), 205 p.
- ²²⁹M. E. WALSH, « On the design of lithographic interferometers and their application », thèse de doct. (Massachusetts Institute of Technology, 2004), 300 p.
- ²³⁰A. A. USHKOV, I. VERRIER, T. KAMPFE et Y. JOURLIN, « Subwavelength diffraction gratings with macroscopic moiré patterns generated via laser interference lithography », *Optics Express* **28**, 16453 (2020).
- ²³¹M. E. WALSH et H. I. SMITH, « Method for reducing hyperbolic phase in interference lithography », *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **19**, 2347 (2001).
- ²³²C. A. MACK, « PROLITH : A Comprehensive Optical Lithography Model », in , sous la dir. de H. L. STOVER (23 juil. 1985), p. 207.
- ²³³S. Y. CHOU, P. R. KRAUSS et P. J. RENSTROM, « Imprint lithography with 25-nanometer resolution », en, *Science* **272**, 85-87 (1996).
- ²³⁴B. D. GATES, Q. XU, M. STEWART, D. RYAN, C. G. WILLSON et G. M. WHITESIDES, « New approaches to nanofabrication : molding, printing, and other techniques », en, *Chem. Rev.* **105**, 1171-1196 (2005).
- ²³⁵S. MASUI, S. GODA, S. KADOYA, M. MICHIHATA et S. TAKAHASHI, « Grating periods measurement of multi-pitched grating using Littrow configuration external cavity diode laser », *Applied Physics Express* **14**, 076501 (2021).
- ²³⁶J. SHEN, D. ZHANG, F.-H. ZHANG et Y. GAN, « AFM tip-sample convolution effects for cylinder protrusions », *Applied Surface Science* **422**, 482-491 (2017).
- ²³⁷J. CANET-FERRER, E. CORONADO, A. FORMENT-ALIAGA et E. PINILLA-CIENFUEGOS, « Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy », *Nanotechnology* **25**, 395703 (2014).
- ²³⁸E. BILLAUER, *peakdet : Peak detection using MATLAB (non-derivative local extremum, maximum, minimum)*, <http://billauer.co.il/blog/2009/01/peakdet-matlab-octave/> (visité le 21/06/2022).
- ²³⁹M. DEDE, *avhn/peakdetect*, original-date : 2019-07-29T18 :20 :53Z, 26 mai 2022.
- ²⁴⁰K. P. BIRCH et M. J. DOWNS, « An Updated Edlén Equation for the Refractive Index of Air », *Metrologia* **30**, 155-162 (1993).
- ²⁴¹J. HUANG, D. JIANG, J. ZHOU, J. YE, Y. SUN, X. LI, Y. GENG, J. WANG, Y. DU et Z. QIAN, « Visible light-activated room temperature NH₃ sensor base on cupc-loaded ZnO nanorods », *Sensors and Actuators B: Chemical* **327**, 128911 (2021).
- ²⁴²X. ZHOU, X. WANG, B. WANG, Z. CHEN, C. HE et Y. WU, « Preparation, characterization and NH₃-sensing properties of reduced graphene oxide/copper phthalocyanine hybrid material », *Sensors and Actuators B: Chemical* **193**, 340-348 (2014).
- ²⁴³E. MACIAK et T. PUSTELNY, « An optical ammonia (NH₃) gas sensing by means of Pd/CuPc interferometric nanostructures based on white light interferometry », *Sensors and Actuators B: Chemical* **189**, 230-239 (2013).
- ²⁴⁴B. WANG, Y. WU, X. WANG, Z. CHEN et C. HE, « Copper phthalocyanine noncovalent functionalized single-walled carbon nanotube with enhanced NH₃ sensing performance », *Sensors and Actuators B: Chemical* **190**, 157-164 (2014).

- ²⁴⁵W. HUANG, K. BESAR, R. LECOVER, A. M. RULE, P. N. BREYSSE et H. E. KATZ, « Highly sensitive NH₃ detection based on organic field-effect transistors with tris-(pentafluorophenyl)-borane as receptor », *Journal of the American Chemical Society* **134**, 14650-14653 (2012).
- ²⁴⁶N. YAMAZOE et K. SHIMANOE, « Theory of power laws for semiconductor gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical* **128**, 566-573 (2008).
- ²⁴⁷T. PUSTELNY, E. MACIAK, Z. OPILSKI, A. PIOTROWSKA, E. PAPIS et K. GOŁASZEWSKA, « Investigation of the zno sensing structure on NH₃ action by means of the surface plasmon resonance method », *The European Physical Journal Special Topics* **154**, 165-170 (2008).
- ²⁴⁸A. PALIWAL, A. SHARMA, M. TOMAR et V. GUPTA, « Surface plasmon resonance study on the optical sensing properties of tin oxide (SnO₂) films to NH₃ gas », *Journal of Applied Physics* **119**, 164502 (2016).
- ²⁴⁹S. K. MISHRA, S. BHARDWAJ et B. DHAR GUPTA, « Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensor for the Detection of Low Concentrations of Ammonia Gas », *IEEE Sensors Journal* **15**, 1235-1239 (2015).
- ²⁵⁰D. KHAN, H. LI, F. BAYRAM, D. GAJULA et G. KOLEY, « Photoacoustic detection of H₂ and NH₃ using plasmonic signal enhancement in GaN microcantilevers », *Micromachines* **11**, 680 (2020).
- ²⁵¹E. MACIAK, Z. OPILSKI, T. PUSTELNY et M. BEDNORZ, « An optical detection NH₃ gas by means of a-WO₃ thin films based on SPR technique », *Journal de Physique IV (Proceedings)* **129**, 131-136 (2005).
- ²⁵²H. BRUHIER, I. VERRIER, T. GUEYE, C. VARENNE, A. NDIAYE, O. PARRIAUX, C. VEILLAS, S. REYNAUD, J. BRUNET et Y. JOURLIN, « Surface plasmons propagation along metallic rough diffraction gratings », in *Nanophotonics IX*, sous la dir. de D. L. ANDREWS, J.-M. NUNZI et A. J. BAIN (mai 2022).

Liste des figures

1.1	Répartition des tâches et des missions entre les différents partenaires du projet ANR CAPTAIN (site web : https://projet-captain.univ-st-etienne.fr/fr/projet-captain.html).	34
1.2	Potentiel électrique d'une jauge Zr dopée CaO en fonction de la concentration en oxygène (échelle logarithmique) pour plusieurs températures de fonctionnement avec courbes théoriques (traits pleins) et résultats expérimentaux (cercles et croix) [14].	36
1.3	Courant en fonction de la tension électrique pour des dispositifs de zircone stabilisé à l'oxyde d'yttrium en fonction de la concentration en N_2O pour deux gammes de concentration [20].	37
1.4	(a) Variation relative de la résistance de l'hydrogel en fonction du temps pour des cycles d'exposition au NO_2 pour diverses concentrations. (b) Fonction de transfert de ce capteur donnant la variation de résistance relative en fonction de la concentration en NO_2 [22].	37
1.5	Molécule de phtalocyanine avec au centre un atome métallique M.	38
1.6	Sensibilité des couches de (a) CuPc et de (b) NiPc au benzène en fonction du temps pour plusieurs concentrations [30].	38
1.7	Flexion de la micropoutre en fonction de la concentration en 2-mercaptoethanol, l'injection du gaz est faite en $t = 0$ secondes [41].	40
1.8	Image au microscope de la micropoutre et du système de mise en oscillation sur une unique puce [45].	41
1.9	Courbe de réponse temporelle du cantilever revêtu d'une couche sensible de $2.8 \mu m$ de polymère PEUT (polyétheruréthane) pour plusieurs expositions à du n-octane [45].	41
1.10	Courbes de réponse des QCM recouverts de cylindres de ZnO dopés Cu soumis au (a) H_2S et (b) HCN. (c)-(d) Fonction de transfert de ces QCM pour les deux gaz [71].	43
1.11	Changement de la fréquence de résonance du premier mode propre des QCM avec trois injections de gaz pour du NH_3 à 50 ppm (ligne supérieure) et du CO_2 à 2500 ppm (ligne inférieure) pour (a-c) des QCM nus ou (b-d) recouverts de diamant nanocristallin [72].	44
1.12	(a) Mesure de la réponse (variation de résistance) de films de SnS_2 -rGO sous 10 ppm de NO_2 avec divers temps d'exposition et de purge (à $80^\circ C$), (b) Réponse temporelle pour différentes concentrations de NO_2 , (c) Fonction de transfert du capteur et (d) Temps de réponse (de 0 à 90%) et de recouvrement (100 à 10%) (exposition de 30 min et purge de 90 min) pour différentes concentrations [89].	45

1.13	Étude de la sélectivité du capteur avec une exposition de 5 min à 11.9 ppm de NO ₂ , 99 ppm de NH ₃ , 50% d'humidité (H ₂ O), 50 ppm de C ₂ H ₆ O, 50.5 ppm de C ₃ H ₆ O et 10 ppm de CH ₄ [89].	45
1.14	Courant drain-source pour des tensions drain et grille-source de -40 V en fonction du temps pour diverses concentrations de NH ₃ [90].	46
1.15	Présentation de divers types de fibres microstructurées. (a) Fibre à band gap photonique [103] (b) Fibre avec structure tri-hexagonale (dite Kagome) [104] (c) Fibre avec haute ouverture numérique [105] (d) Fibre biréfringente [106] (e) Fibre polymère microstructurée monomode (f) Fibre polymère microstructurée à grande bande passante. Extrait de [102].	47
1.16	Image MEB d'une fibre silice monomode possédant une distribution aléatoire de trous autour du cœur [107].	48
1.17	Spectre en transmission de la fibre (a) sous air et (b) sous 1.4 bar d'acétylène et donc (c) l'absorption de l'acétylène [107].	48
1.18	Réponse en phase de la fibre microstructurée avec deux dépôts différents (SnO ₂ 625 (625 nm de SnO ₂) et ITO435 (435 nm d'ITO)) pour diverses concentrations (130 à 10 ppm) d'ammoniac [108].	49
1.19	(a) Réponse du dispositif pour plusieurs concentrations en H ₂ S (de 0 à 55 ppm), (b) Fonction de transfert du capteur en traçant la longueur d'onde du minimum en fonction de la concentration, (c) Tests de sélectivité vis-à-vis d'autres gaz et (d) Temps de réponse du capteur (H ₂ S) [109].	49
1.20	Structure de l'interféromètre de Mach-Zehnder en 3D, présentant le bras de référence et le bras de mesure [115].	51
1.21	Réponse du capteur en intensité (b) en sortie de l'interféromètre pour plusieurs expositions à l'acétone sous grande concentration (a) [115].	51
1.22	Réponse du capteur à de nombreux gaz exprimée en variation de phase en radiant (premier plan) et variation d'indice (arrière-plan [117]).	52
1.23	Fonction de transfert du capteur avec le gaz perchloroéthylène [117].	52
1.24	Schéma de la structure de l'interféromètre de Mach-Zehnder avec une boucle à la fin de celui-ci [118].	53
1.25	(a) Réponse spectrale en fonction de l'indice de réfraction, (b) Valeur de transmission à 1550 nm et (c) Déplacement de la position du minimum en fonction de l'indice optique [118].	53
1.26	(a) Réponse temporelle du capteur exposé à différentes concentrations de NO ₂ et fonction de transfert du capteur. (b) Test de sélectivité du capteur [128].	54
1.27	(a) Réponse spectrale en réflexion en fonction du temps à 100 ppm de sulfure d'hydrogène. (b) Modification de la longueur d'onde de résonance (vers 700 nm) et pour une réflectance initiale de 0.33 (à 675 nm). (c) Variations du spectre par rapport au spectre initial à plusieurs instants donnés. (d) Réponse temporelle de la variation d'intensité réfléchie à 675 nm [129].	55
1.28	(a) Schéma 3D de la structure et (b-f) images au microscope optique du dispositif expérimental réalisé [130].	56
1.29	(a) Mesure spectrale en transmission en fonction de la concentration d'hydrogène. (b) Variation de la position du minimum de transmission en intensité en fonction de la concentration d'hydrogène. (c) Réponse temporelle du capteur à plusieurs cycles de 3.9% d'H ₂ . (d) Spectre de transmission et réponse temporelle du nanofil seul sans l'interférométrie mise en œuvre [130].	56

1.30	(a) Spectres de réflexion du réseau d'or en fonction de la variation d'indice et (b) Fonction de transfert du capteur, montrant une réponse linéaire et une bonne sensibilité [131].	57
1.31	Switch optique : (a) Description de la structure avec la couche fonctionnelle sur un réseau de diffraction, (b) Mesure différentielle de l'intensité des ordres diffractés (ordres 0 et -1).	60
1.32	(a) Représentation des courbes d'efficacité de diffraction des ordres 0 et -1 en réflexion pour un réseau d'or avec trois positions angulaires correspondant à un maximum (ou minimum). (b) Différence de réflectivité ΔR pour un changement d'indice Δn au point de croisement Crois ₋₂	61
2.1	Schéma d'un réseau de diffraction rectangulaire, avec ses différents paramètres : période Λ , profondeur d et angle d'incidence θ_i ; n_i , n_g et n_t sont les indices de réfraction de chacun des milieux.	66
2.2	Présentation des différents régimes de diffraction typiques d'un réseau de diffraction. (a) Structure d'un HCG (High Contrast Grating) simulée et ses paramètres. (b) Simulation de la réflexion en polarisation TE de la structure présentée pour une période $\Lambda = 500$ nm en faisant varier la longueur d'onde et la profondeur du réseau, le milieu incident est l'air ($n_i = 1$), le rapport cyclique e/Λ est de 0.6 et l'indice du réseau est $n_g = 3.48$. On distingue bien les trois différents régimes de diffraction (A , B et C) en fonction du rapport entre la longueur d'onde et la période. Figure extraite de [180].	67
2.3	Représentation de le cercle d'Ewald dans l'espace réciproque permettant, par construction géométrique, de trouver l'équation des réseaux.	68
2.4	Schéma illustratif du plasmon à l'interface entre un milieu diélectrique de permittivité réelle ε_d et un métal de permittivité complexe $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + j.\varepsilon''_m$	70
2.5	Indice effectif du plasmon à une interface Or-Air en fonction de la longueur d'onde.	71
2.6	Longueur de propagation du plasmon de surface à une interface Or-Air en fonction de la longueur d'onde.	72
2.7	Profondeur de pénétration du champ électromagnétique dans le diélectrique (courbe bleue) et dans le métal (courbe rouge) en fonction de la longueur d'onde pour une interface Or-Air.	73
2.8	Courbe de dispersion du plasmon (en rouge), dans le diélectrique (en noir) et la fréquence de résonance plasmon (en bleu).	74
2.9	Courbe de dispersion du plasmon (en rouge) avec le cône de lumière dans le diélectrique (en noir) et le cône de lumière dans le prisme d'indice 1.5 (en bleu).	74
2.10	Sphère d'Ewald présentant 3 ordres propagatifs (les ordres 0, -1 et -2) et des ordres évanescents (par exemple les ordres -3 et +1).	75
2.11	a) Réflexion angulaire d'une onde lumineuse polarisée TM à une longueur d'onde de 1064 nm sur un prisme en BK7 placé dans l'air recouvert d'une couche d'or de 42 nm. b) Réflexion d'une onde polychromatique polarisée TM dans l'air (ordre 0) à 25° d'incidence sur un réseau sinusoïdal d'or (période de 500 nm et profondeur de 21 nm) en fonction de la longueur d'onde.	76

2.12	Représentation des courbes d'efficacité de diffraction des ordres 0 et -1 en réflexion pour un réseau en or de période 900 nm et de profondeur 268 nm sous une excitation lumineuse à la longueur d'onde de 800 nm en polarisation TM avec différentes positions angulaires correspondant à un maximum (ou minimum).	77
2.13	Module du champ électrique aux différents points angulaires (A, B, C, D, E) définis sur la réponse angulaire du réseau de la figure 2.12.	78
2.14	Présentation dans l'espace réciproque des différentes positions angulaires de la figure 2.12 (les positions A, B, C, D et E) à l'aide de la représentation des cercles d'Ewald.	79
2.15	Structure initiale du réseau d'or permettant l'étude de l'influence des paramètres du réseau.	80
2.16	Réponse angulaire sous excitation lumineuse à la longueur d'onde de 850 nm en polarisation TM sous incidence entre 0 et 70° pour les ordres 0 et -1 du réseau d'or décrit dans le tableau 2.1 avec les points d'intérêts de la courbe.	81
2.17	Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier la période Λ du réseau entre 870 et 910 nm (la profondeur reste $d = 350$ nm) à la longueur d'onde $\lambda = 850$ nm.	82
2.18	Variation de la position angulaire $\Delta\theta_r^m$ des résonances plasmoniques par un couplage par les ordres $m = +1$ (courbes noires) et $m = -2$ (courbes rouges) calculées à l'aide des simulations présentées en figure 2.17 (traits pleins) et par la formule (2.13) (traits discontinus) en fonction de la différence de période $\Delta\Lambda$ pour le réseau présenté dans le tableau 2.1.	83
2.19	Variation des angles de résonance et de fonctionnement en fonction de la variation de période $\Delta\Lambda$ autour de la valeur initiale de période du réseau du tableau 2.1.	83
2.20	Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier la profondeur d du réseau entre 232 et 332 nm (la période est fixée à $\Lambda = 890$ nm) à la longueur d'onde $\lambda = 850$ nm.	84
2.21	Variation des angles de fonctionnement et de résonance en fonction de la variation de profondeur Δd autour de la valeur initiale de la profondeur du réseau du tableau 2.1.	85
2.22	Schéma décrivant l'angle azimutal de l'incidence sur un réseau de diffraction.	85
2.23	Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier l'angle azimutal φ_i entre -5° et 5°.	86
2.24	Variation des positions angulaires des points de croisement et des résonances plasmoniques en fonction d'une variation de l'angle azimutal φ_i avec les paramètres fixés dans le tableau 2.1.	86
2.25	Représentations graphiques des fonctions \tilde{p}_1 (a) et \tilde{p}_2 (b) sur une période pour plusieurs valeurs de α en comparaison avec un sinus pur ($\alpha = 1$) . . .	87
2.26	Exemple de la convergence de la série de Fourier de la fonction \tilde{p}_1 pour $\alpha = 6$ pour différents nombres d'harmoniques pris en compte dans la série.	89

2.27	Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 pour une forme de réseau de type \tilde{p}_1 (a) et \tilde{p}_2 (c) et pour l'ordre -1 pour une forme de réseau de type \tilde{p}_1 (b) et \tilde{p}_2 (d) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier le paramètre de forme α	90
2.28	Variation des positions angulaires de résonance et des points de croisement pour la forme a) \tilde{p}_1 et b) \tilde{p}_2 en fonction des différentes valeurs du facteur de forme α ($\Delta\alpha = \alpha - 1$).	91
2.29	Exemple de création de bruit sur l'intervalle $\tilde{x} \in [0; 1]$	92
2.30	Modèle de rugosité : Résultat du produit de convolution du bruit de la figure 2.29 avec un noyau Gaussien de moyenne nulle et de largeur 0.005, divisé par la valeur maximale du bruit initial.	93
2.31	Modèle de rugosité venant de différents bruits simulés numériquement et filtrés avec le même noyau Gaussien (de largeur 0.005).	93
2.32	Profil du réseau sinusoïdal parfait de profondeur 100 nm selon les différentes valeurs du facteur de pondération de la rugosité ρ et les valeurs de R_a correspondantes calculées.	94
2.33	(a) Module et (b) phase des coefficients de Fourier du profil rugueux de la surface correspondant à la figure 2.32 (avec $\rho = 1$).	95
2.34	(a) Module et (b) phase des coefficients de Fourier de la rugosité tracée sur la figure 2.30.	96
2.35	Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne (REQM) entre la rugosité tracée sur la figure 2.30 et son approximation par une série de Fourier (dont le module et la phase des coefficients de Fourier sont présentés sur la figure 2.34) en fonction de l'ordre de la série.	96
2.36	Réponse angulaire (en fausses couleurs) sous excitation lumineuse polarisée TM sous incidence entre 0 et 70° pour l'ordre 0 (a) et -1 (b) du réseau du tableau 2.1 en faisant varier le coefficient de rugosité ρ de 0 à 2.2.	97
2.37	Variation des positions angulaires des résonances plasmoniques et des points de croisement par un couplage par les ordres $m = +1$ (courbes noires) et $m = -2$ (courbes rouges) en utilisant les courbes de la figure 2.36	98
2.38	Schéma présentant le réseau d'or surmonté d'une couche fonctionnelle conforme à la corrugation périodique de la surface.	99
2.39	Indices de réfraction complexes (partie réelle n en noire et imaginaire k en rouge) de (a) la phtalocyanine de cuivre et (b) l'indigo.	100
2.40	Schéma présentant un réseau en résine surmonté d'une couche d'or et d'une couche fonctionnelle conformes à la corrugation périodique de la surface avec les valeurs d'épaisseur des couches.	101
2.41	Switch plasmonique pour le réseau d'or recouvert de 35 nm d'épaisseur de phtalocyanine de cuivre dont les paramètres sont donnés dans le tableau 2.3 avec en pointillés la réponse optique pour la structure d'or sans couche fonctionnelle.	102
2.42	Switch plasmonique pour le réseau d'or recouvert de 35 nm d'épaisseur d'indigo (avec les mêmes paramètres que ceux du tableau 2.3).	102
2.43	Représentation de la mise en œuvre du capteur avec la source laser en polarisation TM et les deux détecteurs associés aux ordres diffractés 0 et -1.	103
2.44	Synoptique de la transformation, de l'acquisition et du traitement des signaux de mesures optiques.	103
2.45	Schéma d'un filtre linéaire de fonction de transfert \mathcal{H} ainsi que les formules reliant l'entrée et la sortie dans l'espace réel et dans l'espace \mathcal{Z}	104

2.46	Module de la fonction de transfert de la moyenne glissante pour différentes valeurs de nombre de points de la fenêtre en fonction de la fréquence normalisée.	105
2.47	Fréquence de coupure (en échelle logarithmique) du filtre de moyenne glissante de l'équation (2.21) en fonction de la taille de la fenêtre.	105
2.48	Différence normalisée en fonction de la variation d'indice optique du milieu incident permettant d'estimer la sensibilité à environ 9.35 RIU^{-1}	110
2.49	Schéma présentant la structure optimisée avec les valeurs des paramètres données.	112
3.1	Organigramme des étapes de fabrication avec le rôle de chacun des partenaires (orange : Laboratoire Hubert Curien, bleu : Silsef, pourpre : Institut Pascal).	117
3.2	Photographie de la "Wet-bench" utilisée en salle blanche au laboratoire pour effectuer le nettoyage des échantillons : A est le bain d'acétone sous ultrasons, B le bain d'éthanol sous ultrasons, C_i les bains d'eau déminéralisée.	118
3.3	Description des différentes étapes du spin coating. (a) Mise en place du substrat nettoyé sur le support et création du vide, (b) dépôt de la résine au centre de l'échantillon et (c) étalement de la résine en une couche uniforme par rotation à haute vitesse de l'échantillon.	119
3.4	Photographie du spin coater (à droite) pour le dépôt des résines photosensibles, à sa gauche se trouve la plaque chauffante utilisée pour le recuit des couches déposées (rpm : rotations par minute).	119
3.5	Schéma présentant la structure après insolation et développement des résines photosensibles négatives et positives sur un substrat après une insolation à travers un masque, extraite de [223].	120
3.6	Indice de réfraction réel de la résine photosensible (gamme de résine S1800) en fonction de la longueur d'onde, modèle de Cauchy avec les paramètres donnés par le fabricant (MICROPOSIT) pour une épaisseur de résine de $1.3675 \mu\text{m}$	121
3.7	Forme du réseau et profondeur en fonction des paramètres d'exposition, extraite de [227].	122
3.8	Schéma de principe de la lithographie laser interférentielle où deux faisceaux laser collimatés et cohérents sont en incidence symétrique sur un substrat et interfèrent pour donner une distribution sinusoïdale de l'intensité lumineuse sur celui-ci.	123
3.9	Variation de la période due aux faisceaux divergents pour l'insolation (franges hyperboliques) en fonction de la position x sur le substrat. La méthode de calcul est extraite de [231].	123
3.10	(a) Effet du contraste \mathcal{C} sur les figures d'interférences : application de l'équation (3.4) avec $I_1 = 1$, $I_2 < I_1$, $k_0 = 1$ et $\theta = 10^\circ$, (b) Contraste en fonction du rapport de l'intensité la plus faible sur l'intensité la plus grande (ici I_2/I_1) avec en gris la ligne correspondant aux 10% de différence entre les deux intensités.	124
3.11	Photographie du banc de photolithographie interférentielle utilisé au laboratoire. Sont notés A le laser HeCd à 442 nm, B le séparateur de faisceaux (cube séparateur avec densité optique), C_i les fibres optiques, D_i les supports rotatifs des fibres, E le porte échantillon, F le cube permettant d'imager les franges d'interférences pour stabiliser le montage optique, G le capteur du stabilisateur de franges.	125

3.12	Forme du réseau (a) pour différents temps de développement une fois dans la zone de linéarité (b), extraite de la référence [227].	126
3.13	Photographie d'un réseau master (résine).	126
3.14	Présentation des différentes étapes de fabrication des répliques avec (a) Fabrication d'un réseau en résine photosensible, (b) Copie dans un moule mou de la forme du master, (c) Dépôt d'une couche de sol-gel, (d) Embossage par le moule et stabilisation de la couche sol-gel, (e) Structure finale après recuit ou insolation UV.	127
3.15	Photographie d'un réseau répliqué.	128
3.16	Représentation d'une enceinte d'évaporation thermique sous vide.	129
3.17	Photographie d'un réseau répliqué recouvert de couches de chrome, d'or et de phtalocyanine de cuivre.	129
3.18	Exemple d'image AFM et sa représentation 3D de la topographie d'un réseau de diffraction de période 850 nm.	131
3.19	Signal $y = \sin(\pi x - \pi/2) + \sin(2\pi x + \pi/3)$ entaché en plus d'un bruit (bruit périodique choisi de manière arbitraire) sinusoïdal additif d'amplitude 0.2 et de fréquence 20 avec les maxima (croix noires) et minima (croix bleues) locaux détectés par l'algorithme PeakDetect avec une étude sur un voisinage de 0.1 autour de chaque point étudié.	132
3.20	Images AFM et caractérisation de la forme pour (de gauche à droite) un réseau master, sa réplique, le réseau après le dépôt des couches métalliques et après le dépôt d'une couche de phtalocyanine de cuivre.	134
4.1	Photographie du banc de mesure de la réponse angulaire des structures diffractives.	139
4.2	Interface utilisateur du programme LabVIEW de mesure de la réponse angulaire des transducteurs optiques.	140
4.3	Schéma du banc de mesure angulaire présentant le réseau de diffraction (R) sur lequel le faisceau de la diode laser est diffracté. Un polariseur (P) et un diaphragme (D) permettent de mettre en forme le faisceau. La photodiode est alimentée sous ± 15 V et son signal de sortie est envoyé sur la carte d'acquisition (DAQ). L'ensemble diode laser, polariseur et diaphragme d'une part et la photodiode d'autre part sont placés sur des bras reliés à des platines de rotation dont le centre est la position du réseau de diffraction.	140
4.4	Mesures AFM en topographie (couleur fonction de la hauteur mesurée) puis profil sur une ligne horizontale et transformée de Fourier rapide du profil du réseau d'or (R_1) du tableau 4.1.	142
4.5	Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d'or (R_1) présenté dans le tableau 4.1 et mesuré à l'AFM sur la figure 4.4.	143
4.6	Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d'or (R_1) de caractéristiques présentées sur le tableau 4.1 et mesuré à l'AFM sur la figure 4.4 et efficacités théoriques.	143
4.7	Mesure AFM d'une zone plane permettant d'observer et d'estimer la rugosité de la couche d'or.	144
4.8	Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d'or (R_1) présenté dans le tableau 4.1 et mesuré à l'AFM sur la figure 4.4 superposée aux courbes théoriques en prenant en compte la rugosité (valeur R_a de 4.5 nm). 144	

4.9	Mesures AFM en topographie (couleur fonction de la hauteur mesurée) puis profil sur une ligne horizontale et transformée de Fourier rapide du profil du réseau d'or recouvert d'une couche de CuPc (R_2) du tableau 4.2.	145
4.10	Images du réseau de diffraction (R_2) au microscope électronique à balayage d'une zone (a) recouverte d'or seulement et (b) recouverte d'or et de phtalocyanine de cuivre.	146
4.11	Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d'or recouvert de phtalocyanine de cuivre (réseau (R_2)) présenté dans le tableau 4.2 et mesuré à l'AFM sur la figure 4.9 superposée aux courbes théoriques en prenant en compte la rugosité (R_a de 4.5 nm pour la couche d'or et R_a de 3.2 nm pour la couche de phtalocyanine).	147
4.12	Mesures AFM en topographie (couleur fonction de la hauteur mesurée) puis profil sur une ligne horizontale et transformée de Fourier rapide du profil du réseau d'or recouvert d'une couche d'indigo (R_3) du tableau 4.3.	148
4.13	Mesure angulaire des efficacités de diffraction du réseau d'or recouvert d'indigo (R_3) présenté dans le tableau 4.3 et mesuré à l'AFM sur la figure 4.12 superposée aux courbes théoriques en prenant en compte la rugosité (R_a de 4.5 nm pour la couche d'or et R_a de 3.2 nm pour la couche d'indigo).	148
4.14	Variation de l'indice de réfraction de l'air Δn_{Pr} (échelle logarithmique) à la pression P en fonction de la pression par rapport à sa valeur à pression atmosphérique P_{atm} pour une longueur d'onde de 850 nm à une température de 25 °C (calculée à partir de l'équation (4.1)).	150
4.15	Photographie du banc de mesure en pression avec l'enceinte où le vide est fait contenant le réseau de diffraction. La diode laser avec un polariseur et un diaphragme à droite et les deux modules de photodiodes permettent la mesure d'une tension proportionnelle à l'intensité optique.	151
4.16	Schéma du processus d'enregistrement et de traitement des signaux pour la mesure de pression.	152
4.17	Les deux onglets de l'interface utilisateur du programme LabVIEW développé au Laboratoire Hubert Curien pour les mesures en pression.	153
4.18	Schéma explicatif de la mesure optique de la pression avec les différentes étapes du cycle et les temps d'intérêt.	153
4.19	(a) Mesure temporelle des signaux des ordres diffractés par le réseau (0 en noir et -1 en gris) ramenés à 0 pour $t = 0$ s et différence normalisée en rouge, (b) Mesure temporelle de la différence normalisée des signaux diffractés \mathcal{D} (en rouge sur l'axe droit) et le signal de différence de pression en mbar (en noir sur l'axe gauche).	154
4.20	Mesure temporelle de la différence normalisée des signaux diffractés (en rouge sur l'axe droit) ainsi que la différence d'indice de réfraction calculée à l'aide de la pression mesurée et de l'équation (4.1) (en noir sur l'axe gauche).	155
4.21	(a) Mesure temporelle par le capteur de pression pour différentes tailles de fenêtre du filtre passe-bas ((b) Zoom sur le début de la remontée en pression (autour de $t = 12$ s) du signal de pression pour différentes tailles de fenêtre du filtre.	156
4.22	Écart-type de la différence normalisée des signaux optiques (représenté en échelle logarithmique en rouge) en fonction de la taille du filtre sur la zone temporelle $t \in [0; 2]$ s de la figure 4.20 et courbe en inverse de la racine carrée (tirets noirs) et en inverse d'une puissance 0.36 (tirets bleus).	157
4.23	Représentation de la différence normalisée centrée autour de sa moyenne en fonction du temps sur la plage d'étude du bruit, pour $t \in [0; 2]$ s.	157

4.24	Fonction de transfert : sortie (différence normalisée des signaux des photodiodes) en fonction du mesurande (variation d'indice optique), sur la plage $t \in [12; 20]$ s de la figure 4.20.	158
4.25	Sensibilité pour la méthode directe (courbes rouges) et pour la méthode indirecte (courbes noires), les droites en tirets autour des courbes de sensibilité correspondent à un intervalle de plus ou moins 3 écart-types.	159
4.26	(a) Limite de détection (en échelle logarithmique) du capteur optique par méthodes directe et indirecte en fonction de la taille du filtre (b) Zoom de la courbe (a) entre 1000 et 1500 points dans la fenêtre de filtrage avec des traits d'incertitudes (tirets) correspondant à plus ou moins 30 écart-types.	160
4.27	Schéma du banc de mesure sous gaz avec la partie optique comprenant la diode laser (DL) et les deux photodiodes associées à l'ordre 0 (PD^0) et l'ordre -1 (PD^{-1}).	162
4.28	Photographie de l'enceinte utilisée pour les mesures sous gaz avec un réseau de diffraction placé en son sein.	163
4.29	Photographie du dispositif complet de mesure sous gaz de l'Institut Pascal associé au schéma de la figure 4.27.	164
4.30	Courbe de réponse optique du réseau (R_2) à une double exposition à 50 puis 100 ppm de NO_2 pendant 5 minutes, entrecoupée de 5 minutes d'exposition sous air (droites bleues : introduction d'air, droites noires : introduction de gaz).	165
4.31	(a) Courbe filtrée de la mesure de la figure 4.30 avec une moyenne glissante d'une fenêtre de filtre de taille 30 points (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).	166
4.32	Courbes schématiques de la concentration du monoxyde d'azote NO (en rouge) et du dioxyde d'azote NO_2 (en noir) en fonction du temps.	167
4.33	Courbes schématiques de la concentration en fonction du temps du monoxyde d'azote NO en rouge et du dioxyde d'azote NO_2 en gris et la réponse aux gaz en bleu.	168
4.34	Réponse optique du réseau (R_2) à une double exposition NO/ NO_2	168
4.35	Courbe de réponse optique à des expositions successives à 20-30-40 ppm de NH_3 pendant 5 minutes entrecoupées de 10 minutes d'exposition sous air (droites bleues : introduction d'air, droites noires : introduction de gaz).	169
4.36	(a) Courbe filtrée de la mesure de la figure 4.35 avec une fenêtre de filtre de taille 71 points (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).	170
4.37	Courbe de réponse optique à 5 cycles (séparés sur le graphique par les traits verts) à différents paliers successifs d'exposition (traits noirs) à 20-40-60-80-100 ppm de NH_3 pendant 5 minutes pour chaque palier entrecoupés de 10 minutes d'exposition sous air (traits bleus).	171
4.38	Mesure de la température associée à la mesure optique de la figure 4.37.	171
4.39	(a) Courbe filtrée de la mesure (cycles de NH_3) sur la figure 4.37 avec une fenêtre de filtre de taille 15 points en corrigeant la ligne de base (traits verts délimitant les 5 cycles d'exposition) (b) Écart-type cumulé de la courbe (a).	172
4.40	(a) Courbe de la figure 4.39 (a) avec les différents paliers de concentrations et les différents cycles (b) Points expérimentaux de la fonction de transfert tracée grâce à la courbe (a).	173
4.41	Fonction de transfert de la figure 4.40 (a) associée à un modèle (a) de droite ($\mathcal{D} = a[NH_3] + b$) ou (b) logarithmique ($\mathcal{D} = a - b.log([NH_3] + c)$).	174
4.42	Sensibilité modélisée par la dérivée du modèle logarithmique de la figure 4.41 (b).	174

4.43	Courbe de réponse optique à une exposition à 100 ppb de O_3 pendant 2 minutes après 1 minute sous air (droite bleue : introduction d'air, droite noire : introduction de gaz).	175
4.44	(a) Courbe filtrée de la mesure de la figure 4.43 avec une moyenne glissante d'une fenêtre de taille 7 points (b) Écart-type cumulé de la courbe (a). . .	176

Liste des tables

1.1	Normes relatives à l'exposition journalière moyenne (24h) à ne pas dépasser selon l'OMS (C. : concentration) [1].	32
1.2	Références de divers travaux de capteurs de dioxyde d'azote par de la phtalocyanine de cuivre (CuPc).	58
1.3	Références de divers travaux de capteurs d'ozone par de l'indigo.	59
2.1	Caractéristiques du réseau utilisé pour étudier les variations des paramètres.	80
2.2	Nombre d'harmoniques nécessaires pour avoir une approximation correcte des fonctions \tilde{p}_1 et \tilde{p}_2 pour différents seuils avec les deux méthodes présentées précédemment. Le calcul des harmoniques s'effectue via une intégration par la méthode des trapèzes avec 10^6 points par période, l'utilisation d'un nombre plus faible de points ralentit ou empêche la convergence dans certains cas : "N.A." signifie une absence de convergence.	88
2.3	Paramètres de la structure optimisée avec une phtalocyanine de cuivre (CuPc) déposée sur un réseau métallique (Or).	101
2.4	Paramètres de la structure choisie et résultats attendus.	111
3.1	Paramètres de spin coating utilisés pour le dépôt de la résine.	119
4.1	Paramètres du réseau d'or (R_1).	141
4.2	Paramètres du réseau d'or avec une couche fonctionnelle de phtalocyanine de cuivre (R_2).	145
4.3	Paramètres du réseau d'or avec une couche fonctionnelle d'indigo (R_3).	147
4.4	Récapitulatif des paramètres des trois réseaux étudiés ainsi que leurs angles de fonctionnement expérimentaux.	149
4.5	Synthèse des résultats de la mesure sous pression avec une moyenne glissante sur 1000 points. † par la méthode directe, * calculée à l'aide de l'équation (4.1) à partir de la valeur du LOD en variation d'indice.	161
4.6	Résumé des résultats des transducteurs pour les gaz testés.	176

