



**HAL**  
open science

# Développement de capteurs spectroscopiques en photonique intégrée dans le moyen infrarouge

Sofiane Meziani

► **To cite this version:**

Sofiane Meziani. Développement de capteurs spectroscopiques en photonique intégrée dans le moyen infrarouge. Optique / photonique. Université de Rennes, 2024. Français. NNT : 2024URENS027 . tel-04749494

**HAL Id: tel-04749494**

**<https://theses.hal.science/tel-04749494v1>**

Submitted on 23 Oct 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.



# THÈSE DE DOCTORAT DE

## L'UNIVERSITÉ DE RENNES

ÉCOLE DOCTORALE N° 601

*Mathématiques, Télécommunications, Informatique, Signal, Systèmes,  
Electronique*

Spécialité : *Optique et Photonique*

Par

**Sofiane MEZIANI**

## Développement de capteurs spectroscopiques en photonique intégrée dans le moyen infrarouge

Thèse présentée et soutenue à Lannion, le 14 juin 2024

Unité de recherche : *Institut Fonctions Optiques pour les Technologies de l'Information - FOTON*

### Rapporteurs avant soutenance :

Éric Tournié                      Professeur des Universités, IES Université de Montpellier  
Han Cheng SEAT                Maître de conférences, LAAS, INP de Toulouse

### Composition du Jury :

Examineurs	Éric Tournié	Professeur des Universités, IES Université de Montpellier
	Han Cheng SEAT	Maître de conférences, LAAS, INP de Toulouse
	Yannick Coffinier	Directeur de Recherches, IEMN, Université de Lille
	Marc Lamy de la Chapelle	Professeur des Universités, IMMM, Université du Mans
Dir. de thèse :	Joël Charrier	Professeur des Universités, I. Foton, Université de Rennes
Encadrants :	Loïc Bodiou	Maître de conférences, I. Foton, Université de Rennes
	Nathalie Lorrain	Maître de conférences, I. Foton, Université de Rennes



# Remerciements

C'est au sein de l'Institut Foton, dans l'équipe Systèmes Photoniques à Lannion, que j'ai mené à bien ces travaux de recherche durant un peu plus de trois ans. Aujourd'hui, je suis heureux de finaliser ce projet doctoral.

Tout d'abord, je tiens à remercier chaleureusement les organismes qui ont financé cette thèse : la région Bretagne et Lannion Trégor Communauté. Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Monsieur Joël Charrier, pour sa disponibilité et surtout pour la grande confiance qu'il m'a accordée tout au long de ces années de recherche. Je tiens également à remercier mes encadrants, Monsieur Loïc Bodiou et Madame Nathalie Lorrain, pour le temps qu'ils m'ont consacré lors de nos discussions et réunions d'avancement. Je les remercie pour leurs nombreuses relectures et corrections sur les chapitres de ma thèse et de mes articles scientifiques, ainsi que pour leur expertise scientifique qu'ils ont généreusement partagée avec moi. Je suis reconnaissant pour les échanges enrichissants que j'ai pu avoir avec Monsieur Mohammed Guendouz, Madame Monique Thual et Monsieur Yannick Dumeige. Je leur exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je remercie chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Éric Tournié et Monsieur Han Cheng SEAT d'avoir accepté d'être les rapporteurs, ainsi que Marc Lamy de la Chapelle d'avoir examiné mes travaux. Je remercie également Monsieur Yannick Coffinier d'avoir présidé le jury de cette thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères à Rémi Courson pour son aide précieuse concernant les circuits microfluidiques, ce qui nous a permis d'effectuer correctement les mesures de transduction.

Je remercie mes collègues Abdelali Hammouti et Abdallah Jaafar pour leur travail rigoureux et essentiel à la mise en forme des circuits optiques intégrés. Je remercie également toute personne ayant contribué de près ou de loin à ce travail, notamment Monsieur Jonathan Lemaitre et monsieur Sébastien Lobo et mes collègues de l'ISCR : Madame Virginie Nazabal, Madame Albane Bénardais et Monsieur Radwan Chahal. Je remercie également Monsieur Erwan Le Bigot du service technique pour son aide précieuse.

Je tiens à saluer mes collègues doctorants et à les remercier pour l'atmosphère positive qui m'a considérablement aidé à réaliser ce travail et pour les bons moments partagés, notamment mes collègues de bureau, Nouhaila et Abdallah. Je remercie tout particulièrement Madame Parastesh Pirastesh dont la bonne humeur, la disponibilité et le soutien ont grandement contribué à créer une atmosphère positive.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour son soutien indéfectible, en particulier ma mère Tassadit, mes sœurs Narimane et Katia, et mon frère Hakim. Je remercie également mes deux grands-mères, Jida Daouia et Jida Louiza, pour leurs énergies positives. Je remercie ma femme Salomé pour son soutien sans faille durant ces années de labeur, qui m'a encouragé à mener à bien mes projets.

Je dédie ce travail à mon père, Hocine Meziani, dont la présence me manque énormément aujourd'hui. Mon père, c'est grâce aux précieuses valeurs que tu m'as transmises et à la bonne éducation que tu m'as donnée que j'ai pu atteindre cet objectif.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>1 CONTEXTE ET ETAT DE L'ART .....</b>	<b>4</b>
1.1 INTERET DE LA SPECTROSCOPIE MIR .....	4
1.1.1 Introduction à la spectroscopie IR.....	4
1.1.2 Spectroscopie MIR et ses applications .....	5
1.1.3 Techniques de transduction en spectroscopie d'absorption.....	7
1.1.4 Capteurs optiques à spectroscopie MIR .....	8
1.2 OPTIQUE INTEGREE DANS LE MIR.....	9
1.2.1 Intérêt des circuits en optique intégrée.....	9
1.2.2 Assemblage sur puce Lab-On-Chip .....	9
1.2.3 Propagation guidée.....	10
1.2.4 Pertes de propagation .....	11
1.3 TRANSDUCTION EN OPTIQUE INTEGREE DANS LE MIR.....	11
1.3.1 Détection par Champ évanescent .....	11
1.3.2 Détection de volume.....	13
1.4 PLATEFORME MIR OPTIQUE INTEGREE .....	14
1.4.1 Avancées en optique intégrée dans le MIR .....	14
1.4.2 Matériaux et plateformes pour le MIR.....	17
1.4.3 Etat de l'art de la transduction en optique intégrée dans le MIR.....	25
1.5 CONCLUSION .....	36
<b>2 CONCEPTION DES STRUCTURES GUIDANTES ET BANC DE CARACTERISATIONS OPTIQUES DANS LE MOYEN INFRAROUGE.....</b>	<b>38</b>
2.1 DESIGN DES CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES.....	38
2.1.1 Choix des longueurs d'onde de travail .....	38
2.1.2 Simulation de la propagation des guides d'onde .....	40
2.1.3 Cartographie des indices effectifs et des champs évanescents .....	40
2.2 DESCRIPTION DU MASQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE .....	42
2.2.1 Mesure des pertes de propagation .....	42
2.2.2 Optimisation du couplage de la lumière par l'utilisation de taper .....	43
2.2.3 Ancien masque.....	46
2.3 BANC DE CARACTERISATION MIR.....	46
2.3.1 Éléments du Banc de Caractérisation MIR .....	46
2.3.2 Montage du banc .....	49
2.3.3 Stabilité et répétabilité du banc de caractérisation .....	52
<b>3 DEVELOPPEMENT DE CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES EN VERRES DE CHALCOGENURE .....</b>	<b>56</b>
3.1 VERRES DE CHALCOGENURE .....	56
3.1.1 Introduction aux verres de chalcogénure.....	56
3.1.2 Composition Ge-Sb-Se.....	58
3.1.3 Synthèse des verres sélénieux .....	59
3.1.4 Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se.....	60
3.1.5 Indice de réfraction des verres Ge-Sb-Se dans le MIR .....	60
3.2 DESIGN DES CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES EN VERRES DE CHALCOGENURE.....	61
3.2.1 Guide d'onde $Se_4$ sur $Se_2$ .....	61
3.2.2 Guide d'onde $Se_6$ sur $Se_2$ .....	62

3.3	MISE EN FORME DES STRUCTURES GUIDANTES EN VERRES DE CHALCOGENURE .....	64
3.3.1	Procédé de fabrication en salle blanche.....	64
3.4	CARACTERISATION DES CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES EN VERRES DE CHALCOGENURE.....	65
3.4.1	Se <sub>4</sub> sur Se <sub>2</sub> .....	65
3.4.2	Se <sub>6</sub> sur Se <sub>2</sub> .....	70
3.4.3	Comparaison Se <sub>4</sub> et Se <sub>6</sub> .....	78
3.5	CONCLUSION .....	79
<b>4</b>	<b>DEVELOPPEMENT DE CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES EN SILICIUM POREUX 82</b>	
4.1	PRESENTATION DU SILICIUM POREUX.....	82
4.2	FABRICATION ET CARACTERISATION DES COUCHES EN SILICIUM POREUX .....	84
4.2.1	Mécanisme de formation.....	84
4.2.2	Paramètres de fabrication .....	85
4.2.3	Oxydation du silicium poreux .....	86
4.2.4	Indice de réfraction des couches poreuses.....	86
4.2.5	Elaboration des couches poreuses .....	88
4.2.6	Conception des structures guidantes en silicium poreux .....	88
4.2.7	Élaboration des structures guidantes SiP.....	90
4.3	CARACTERISATION DES STRUCTURES GUIDANTES .....	91
4.3.1	Mesure des pertes de propagation .....	91
4.3.2	Vieillessement du SiP .....	93
4.3.3	Oxydation thermique du silicium poreux .....	96
4.4	CONCLUSION .....	98
<b>5</b>	<b>TRANSDUCTION..... 102</b>	
5.1	CARACTERISTIQUES DE LA TRANSDUCTION EN OPTIQUE INTEGREE .....	103
5.1.1	Beer-Lambert .....	103
5.1.2	Facteur de confinement externe .....	103
5.1.3	Sensibilité.....	103
5.1.4	Limite de détection.....	104
5.1.5	Figure de mérite .....	104
5.2	MICROFLUIDIQUE .....	105
5.2.1	Le flux laminaire .....	106
5.2.2	La microfluidique pour le contrôle de l'interaction lumière-matière .....	107
5.3	MISE EN FORME ET MONTAGE DES CELLULES FLUIDIQUES .....	108
5.3.1	Design de la cellule fluide.....	108
5.3.2	Montage sur circuit optique intégré.....	109
5.3.3	Préparation des concentrations et régulation des flux .....	110
5.4	TRANSDUCTION EN PHASE GAZEUSE .....	112
5.4.1	Transducteur en verres de chalcogénure .....	112
5.4.2	Transducteur en silicium poreux .....	119
5.5	TRANSDUCTION EN PHASE LIQUIDE.....	125
5.5.1	Phase liquide autour de $\lambda = 4 \mu\text{m}$ .....	125
5.5.2	Phase liquide autour de $\lambda = 7 \mu\text{m}$ .....	134
5.5.3	Milieu complexe.....	145
5.6	CONCLUSION .....	147
	<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>149</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>I</b>

## **Introduction générale**

Au cours des dernières années, l'intérêt scientifique pour le développement de circuits en optique intégrée dans le moyen infrarouge (MIR) dédiés aux applications de détection a considérablement augmenté, grâce aux progrès remarquables réalisés dans le développement de sources optiques telles que les QCL et les sources à supercontinuum. La présence, dans cette gamme de longueurs d'onde, des bandes d'absorption affichées par plusieurs molécules toxiques et polluantes rend les capteurs MIR bien placés pour répondre à une grande variété d'applications utilisateurs, in-situ et parfois dans des environnements sévères. Ce niveau de performance a créé un besoin d'innovation pour les matériaux et les structures de guidage. L'utilisation de circuits optiques intégrés en tant que capteurs présente divers avantages tels que les coûts de fabrication et la compacité des assemblages. Cependant, ces circuits doivent être fabriqués à partir de matériaux transparents dans l'infrarouge moyen. Les verres de chalcogénure (ChGs) ont un grand potentiel pour la conception de tels circuits. Ils possèdent une transparence étendue allant du visible à 20  $\mu\text{m}$  selon leurs compositions.

L'approche la plus utilisée pour la détection en photonique intégrée est la spectroscopie d'absorption par onde évanescente. Elle est basée sur l'interaction entre la fraction du champ s'étendant à l'extérieur du cœur du guide d'onde et l'analyte ciblé.

Plusieurs travaux ont été menés pour améliorer cette interaction lumière-matière afin d'accroître la sensibilité des capteurs intégrés. La détection de volume est une autre approche pour la spectroscopie d'absorption en photonique intégrée. L'interaction de la lumière avec les molécules se produit plus profondément à l'intérieur du guide d'onde, contrairement à la détection de champ évanescent qui ne se produit qu'à la surface du guide d'onde. Par conséquent, la détection de volume conduit à une interaction lumière-matière significativement plus élevée par rapport à l'interaction d'onde évanescente. Ce type d'interaction peut être réalisé à l'aide d'un guide d'onde slot ou avec un guide aux dimensions sous-longueur d'onde. L'utilisation de circuits optiques intégrés fabriqués à partir d'un matériau poreux permet également d'effectuer une détection de volume avec l'infiltration de l'analyte à l'intérieur des couches poreuses. Le silicium poreux (SiP) a un grand potentiel pour la conception de circuits intégrés à infrarouge moyen. En plus de sa compatibilité CMOS et d'une transparence jusqu'à 8  $\mu\text{m}$ , il permet la modulation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des différentes couches de la structure guidante.

Ce travail est dédié à l'étude des deux plateformes en ChGs et en SiP dans le but de développer un capteur de molécules polluantes. Les ChGs sont utilisés pour le développement de la spectroscopie à onde évanescente en raison de leurs larges gammes de transparence. Le SiP, quant à lui, est utilisé pour sa détection de volume qui permet une interaction lumière-matière plus importante que celle avec l'onde évanescente, mais sur une gamme de transparence moins large que les ChGs.

Le premier chapitre présente le contexte scientifique de la thèse, avec un résumé sur l'état de l'art des capteurs en optique intégrée dans le MIR. D'abord, un rappel avec les généralités sur la spectroscopie dans le MIR est effectué. La pertinence de travailler dans la gamme MIR pour la détection de molécules est décrite. Le chapitre aborde ensuite l'intérêt de l'optique intégrée pour le développement de capteurs miniaturisés pour des applications in situ, en décrivant le principe de transduction et les différentes



parties constituant le capteur optique intégré. Les méthodes de transduction par onde évanescente et en volume sont comparées. Le chapitre détaille également le besoin de matériaux transparents dans la gamme MIR et présente une synthèse sur les différentes plateformes d'optique intégrée existantes et en cours de développement. Enfin, l'état de l'art des transducteurs en optique intégrée pour des longueurs d'onde dans le MIR est présenté.

Le deuxième chapitre présente la démarche utilisée pour la conception des circuits optiques intégrés pour les deux plateformes étudiées : les verres de chalcogénure et le silicium poreux. Le choix des longueurs d'onde de travail est effectué en fonction des molécules cibles pour la preuve de concept du futur capteur. Les dimensions des structures guidantes sont choisies pour optimiser le confinement de la lumière et réduire les pertes de couplage lors des caractérisations optiques. Le montage d'un banc optique spécifiquement conçu pour le MIR fait également partie des tâches accomplies durant ce travail doctoral. Ce banc a été nécessaire pour la caractérisation des circuits optiques intégrés fabriqués. Le protocole d'alignement est présenté en amont dans ce 2<sup>ème</sup> chapitre. Les plages de longueur d'onde de travail sont également présentées avec l'analyse de la stabilité et de la fiabilité des acquisitions.

La fabrication et la caractérisation de la plateforme en ChGs sont présentées dans le chapitre 3 tandis que le chapitre 4 est dédié à celles de la plateforme en SiP. La mise en forme des couches minces pour chaque plateforme est détaillée en se basant sur des simulations préalablement réalisées. La caractérisation des circuits optiques intégrés fabriqués s'est portée notamment sur la détermination des pertes de propagation dans le MIR.

Le dernier chapitre est dédié aux différents tests de transduction dans le MIR en utilisant des circuits optiques intégrés à partir des deux plateformes déjà caractérisées. Tout d'abord, le circuit fluide est mis en place, puis les molécules sont sondées en phase gazeuse ou liquide sur des plages de longueur d'onde comprises entre 4 et 5  $\mu\text{m}$  et entre 7 et 8  $\mu\text{m}$ . La plateforme en ChGs permet une détection par onde évanescente tandis que la plateforme SiP offre une détection de volume, qui augmente considérablement l'interaction lumière matière. Les résultats obtenus lors des tests de transductions sont analysés et traités pour extraire les constantes relatives aux analytes, telles que le coefficient d'absorption molaire, ainsi que celles relatives au guide d'onde, comme le facteur de confinement externe. Les sensibilités et les limites de détection sont également calculées à partir des mesures.

---

# Chapitre 1 : CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

1.1	INTERET DE LA SPECTROSCOPIE MIR	4
1.1.1	Introduction à la spectroscopie IR	4
1.1.2	Spectroscopie MIR et ses applications	5
1.1.3	Techniques de transduction en spectroscopie d'absorption	7
1.1.3.1	Transmission	7
1.1.3.2	Réflexion diffuse	7
1.1.3.3	Onde évanescente	7
1.1.4	Capteurs optiques à spectroscopie MIR	8
1.2	OPTIQUE INTEGREE DANS LE MIR	9
1.2.1	Intérêt des circuits en optique intégrée	9
1.2.2	Assemblage sur puce Lab-On-Chip	9
1.2.3	Propagation guidée	10
1.2.4	Pertes de propagation	11
1.3	TRANSDUCTION EN OPTIQUE INTEGREE DANS LE MIR	11
1.3.1	Détection par Champ évanescent	11
1.3.1.1	Le facteur du champ évanescent (EFR)	12
1.3.1.2	Le facteur de confinement externe $\Gamma$	12
1.3.2	Détection de volume	13
1.4	PLATEFORME MIR OPTIQUE INTEGREE	14
1.4.1	Avancées en optique intégrée dans le MIR	14
1.4.1.1	Sources laser	14
1.4.1.2	Détecteurs	15
1.4.2	Matériaux et plateformes pour le MIR	17
1.4.2.1	Plateformes compatibles avec les technologies FE-CMOS	19
a)	Silicium sur isolant (SOI)	19
b)	Nitride de silicium sur isolant (SNOI)	20
c)	Germanium sur silicium (GOS)	20
d)	Silicium Germanium (SiGe)	21
e)	Nitride d'aluminium (AlN)	21
f)	Silicium Poreux (SiP)	21
1.4.2.2	Plateformes compatibles avec les technologies BE-CMOS	22
a)	Arséniure de gallium (GaAs)	22
b)	Halogénures d'argent	22
c)	Le tellure de mercure-cadmium (HgCdTe)	22
d)	Les verres de Chalcogénure (ChGs)	23
1.4.3	Etat de l'art de la transduction en optique intégrée dans le MIR	25
a)	Dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> )	25
b)	Méthane (CH <sub>4</sub> )	26
c)	Ammoniac	28
d)	Toluène	29
e)	Acétone	30
f)	Isopropanol	31
g)	Éléments bioorganiques	32
1.5	CONCLUSION	36

## 1.1 Intérêt de la spectroscopie MIR

### 1.1.1 Introduction à la spectroscopie IR

La spectroscopie est l'étude de l'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière. La matière est représentée ici par les molécules dont l'énergie peut changer à la suite d'une transition électronique, un changement d'état vibrationnel ou un changement d'état rotationnel. Il s'agit de la spectroscopie d'émission : la molécule passe d'un niveau énergétique  $E_1$  à un niveau énergétique plus faible  $E_2$  en émettant l'excès en énergie en un photon. La spectroscopie d'absorption étudie le processus inverse, c'est-à-dire qu'un photon est absorbé pour permettre à la molécule de passer d'un niveau énergétique  $E_1$  à un niveau  $E_2$  plus élevé. L'équation 1.1 donne l'énergie du photon intervenant dans le processus énergétique de l'absorption.

$$h\nu = |E_1 - E_2| \quad (\text{Eq 1.1})$$

Avec  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence du photon émis ou absorbé. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption, lorsqu'un échantillon est exposé à une radiation monochromatique, l'absorption et l'émission sont stimulées en même temps. En réalité, ce que mesure le détecteur est la différence des deux grandeurs.

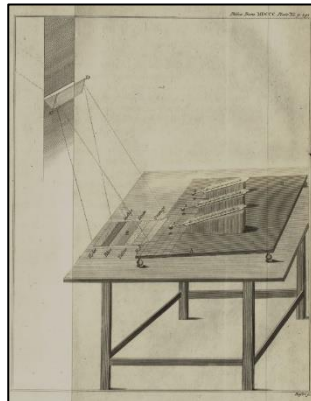


Fig. 1.1 : Schéma de l'expérience de Herschel en 1800 [1]

Le spectre infrarouge d'un échantillon est enregistré en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge à travers l'échantillon, anciennement connue sous la dénomination de rayons calorifiques définie comme un rayonnement invisible et chauffant. Cette appellation est donnée par William Herschel. En 1800, il a réalisé une expérience en décomposant la lumière du soleil grâce à un prisme et en mesurant la température de chaque couleur avec un thermomètre (Fig. 1.1). Il a relevé une augmentation de la température en parcourant le spectre visible du bleu au rouge. Sa découverte fut lorsqu'il a mesuré une température encore plus chaude juste au-delà de l'extrémité rouge du spectre [1-2]. En 1881, Abney et Festing publient le premier spectre IR mesuré d'une manière photographique de 0.7 à 1.2  $\mu\text{m}$  [3], indiquant que les bandes d'absorption observées dans ces composés sont associées à l'hydrogène [4].

En 1969, Digilab commercialise le premier spectromètre FT-IR le Digilab FTS-14 [5] Une nouvelle technologie pour l'époque avec une résolution élevée, un temps de mesure court et une haute sensibilité. La figure 1.2 montre un spectre d'émission du  $\text{N}_2\text{O}$  obtenu quelques années après son développement

[6]. Une grande partie des spectromètres FT-IR qui ont été fabriqués plus tard et jusqu'à aujourd'hui sont dérivés du Digilab FTS-14. Entre temps, les composants optiques ont doublé ou triplé en performance pour donner un ratio signal sur bruit (S/N) approchant les valeurs théoriques pour les spectromètres FT-IR contemporains. Mais on peut noter que les progrès qui ont rendu ces derniers aussi performants sont beaucoup plus importants en électronique qu'en optique [7].

Vers les années 1980, la microspectroscopie IR à Transformée de Fourier est lancée grâce au progrès de l'instrumentation FT-IR qui avait permis d'adapter un microscope à un spectromètre FT-IR notamment avec les travaux de Robert Z. Muggli chez McCrone Associates [8]. Par la suite, plusieurs fabricants d'instrument ont développé des outils pour la spectroscopie IR devenant ainsi un moyen puissant pour de nombreux secteurs de recherche appliquée.

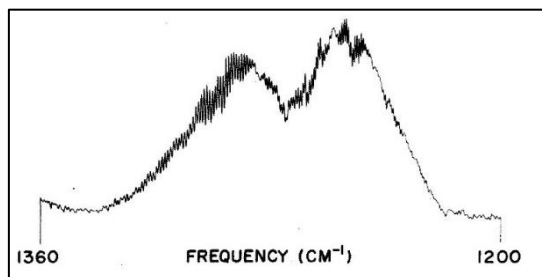


Fig. 1.2 : Spectre d'émission du  $N_2O$  mesuré à l'aide d'un spectromètre Digilab FTS-14 par Grittiths et al. [6] en 1974 de 1200 à 1360  $cm^{-1}$

Une autre méthode de spectroscopie est exploitée par les chimistes et les physiciens pour caractériser des matériaux et des molécules. Contrairement au changement direct d'état vibrationnel ou rotationnel décrit dans les spectroscopies d'émission et d'absorption, la spectroscopie Raman, elle, est basée sur un processus de diffusion inélastique de la lumière monochromatique. Les photons diffusés ont une fréquence différente de celle de la lumière incidente, du fait de l'échange d'énergie lumière-matière. Une très faible quantité de photons incidents interagit avec les molécules cibles en cédant une partie de leurs énergies aux molécules qui s'excitent vers des niveaux vibrationnels ou rotationnels plus élevés. Les photons diffusés ainsi ont une fréquence plus faible, c'est le décalage Stokes. Dans le cas où les molécules se trouvent dans des états vibrationnels ou rotationnels déjà excités, les photons incidents qui interagissent avec ces molécules gagnent en énergie pour être diffusés avec des fréquences plus élevées, c'est le décalage anti-Stokes. Pour des raisons de stabilité des états énergétiques, Le décalage anti-Stokes est moins probable que le Stokes. C'est ce dernier qui est le plus étudié dans les différents travaux de recherche. Au début, la spectroscopie Raman était peu utilisée, c'est l'arrivée du laser dans les années 1960 qui a développé cette technologie. Les chercheurs du monde entier ont réalisé ainsi l'importance de l'effet Raman en tant qu'outil d'analyse qualitative et quantitative et de détermination de la structure.

### 1.1.2 Spectroscopie MIR et ses applications

Le spectre électromagnétique est un moyen large pour transporter l'information. Cependant, la plage spectrale la plus exploitée pour faire de la spectroscopie est la gamme moyen infrarouge (MIR) qui s'étend de 2  $\mu m$  à 20  $\mu m$ . Elle est d'ailleurs appelée la région des empreintes moléculaires, car la plupart des molécules y possèdent des bandes d'absorption [9]. Les intensités des raies d'absorption sont plus fortes dans cette région de longueur d'onde par rapport au proche infrarouge (*NIR : Near InfraRed*). En plus, leurs spectres de transmission ou d'absorption sont extrêmement sensibles à la composition chimique exacte des molécules. Ils permettent ainsi d'identifier et de quantifier l'espèce chimique de manière unique et non intrusive dans n'importe quelle phase de la matière. Les applications dans lesquelles la spectroscopie MIR est utilisée sont diverses et variées (Fig. 1.3) on peut en citer plusieurs : le contrôle des émissions industrielles et urbaines [10-12], la médecine et les sciences de la vie [13-17],

les sciences de l'atmosphère et l'astronomie [18-20], l'environnement [21,22] la défense et la sécurité [23,24] et l'alimentaire et le contrôle de qualité [25-27].

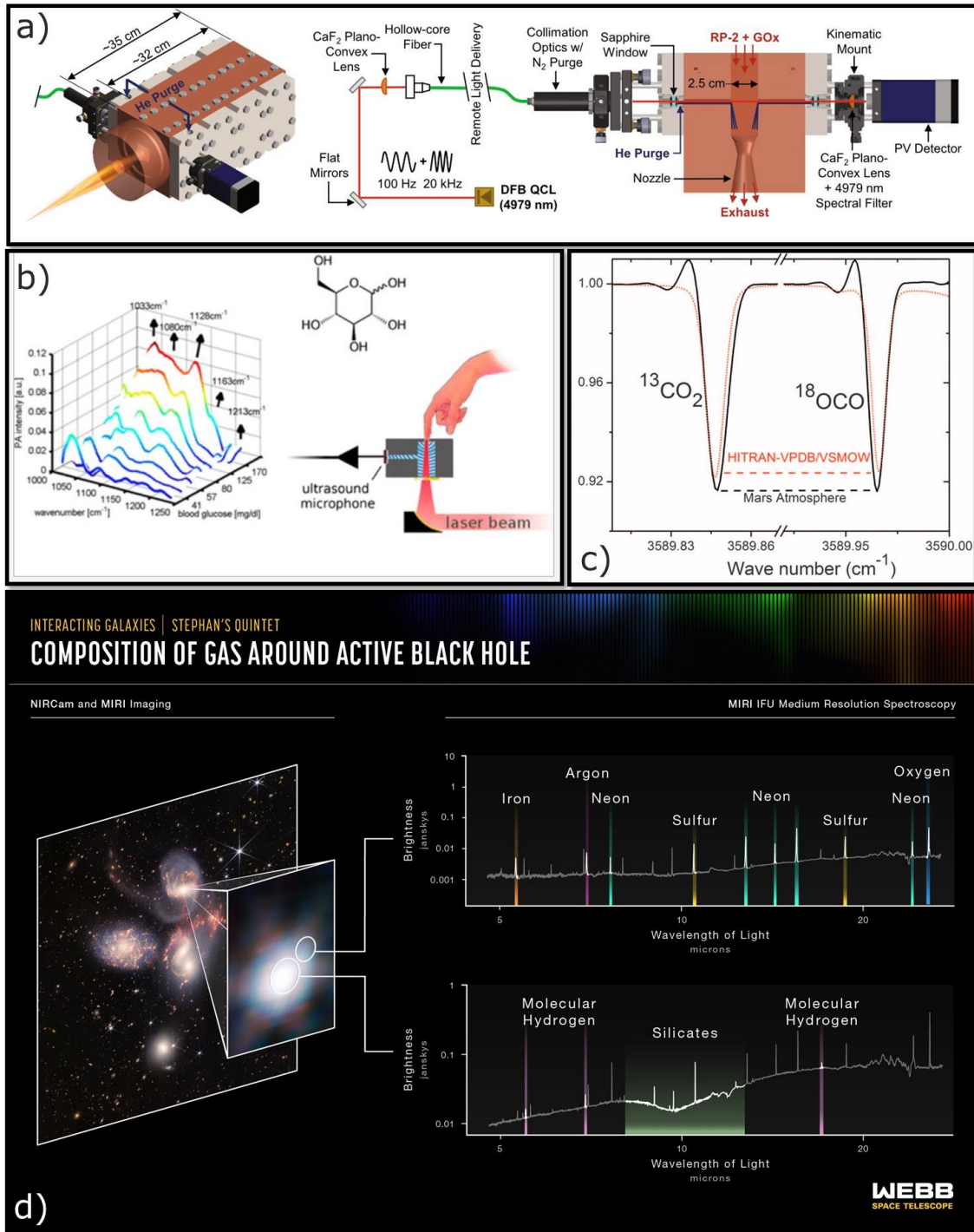


Fig. 1.3 : a) Interface optique utilisée avec une chambre de combustion de fusée pour mesurer la concentration de CO à haute pression [11]. b) Spectroscopie MIR pour la détermination non invasive de la concentration du glucose dans la couche interstitielle de la peau humaine [17]. c) Spectre de transmission normalisé obtenu par le rover Curiosity en 2012 sur l'atmosphère martien montrant un enrichissement des isotopes <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> et <sup>18</sup>OCO par rapport aux données terrestres [20]. d) Spectre d'un gaz autour d'un trou noir actif obtenu par spectroscopie à intégrale de champs de l'instrument MIRI de James WEBB. Credits: NASA, ESA, CSA, STScI

### 1.1.3 Techniques de transduction en spectroscopie d'absorption

En spectroscopie d'absorption, Il existe trois techniques principales de transduction qui peuvent être utilisées dans un capteur optique : la transmission pour les échantillons transparents, la réflexion diffuse pour les échantillons opaques et la réflexion totale atténuée (ATR : *Attenuated total reflection*) en particulier pour les échantillons fortement absorbants avec des quantités variables de solides en suspension ou de bulles de gaz [28]. Pour les trois techniques citées, les spectres d'absorption peuvent être mesurés de différentes manières : soit en utilisant une source large combinée à des éléments dispersifs comme des réseaux ou des prismes, soit en utilisant une source accordable permettant de réaliser des balayages en longueurs d'onde. La dernière méthode est la spectroscopie infrarouge par transformée de fourrier (FTIR) qui repose sur l'utilisation d'un interféromètre en sortie de la source qui module le signal en fonction de la différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre. Cette méthode est la plus répandue dans les spectromètres commerciaux.

#### 1.1.3.1 Transmission :

La spectroscopie IR de transmission est la méthode la plus ancienne et la plus simple. Cette technique est basée sur l'absorption du rayonnement qui traverse un échantillon (Fig. 1.4). Avec cette approche, il est possible d'analyser des échantillons sous forme liquide, solide ou gazeuse.

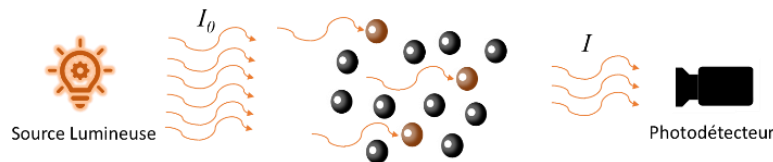


Fig. 1.4 : Schéma illustrant la loi de Beer-Lambert

Le milieu analysé ne doit pas être opaque à la longueur d'onde de la source lumineuse ou doit être suffisamment fin pour permettre une transmission du signal vers le détecteur. L'intensité de ce signal transmis  $I$  est reliée à l'intensité du signal incident  $I_0$  par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad (\text{Eq 1.2})$$

Avec  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire de l'analyte,  $c$  la concentration de l'analyte dans le milieu et  $l$  la longueur d'interaction entre la lumière et l'analyte.

#### 1.1.3.2 Réflexion diffuse

À l'inverse de transmettre la lumière, les particules peuvent la rétrodiffuser dans toutes les directions. C'est la réflexion diffuse de la lumière. À partir de ce signal rétrodiffusé, des spectres d'absorption peuvent être réalisés. Une des techniques les plus connues utilisant ce principe est la spectroscopie à transformée de Fourier infrarouge à réflexion diffuse (DRIFT) [29].

#### 1.1.3.3 Onde évanescente

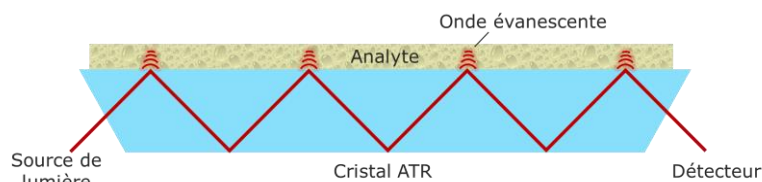


Fig. 1.5 : Schéma de la transduction par la réflexion totale atténuée (ATR)

Un des concepts les plus utilisés en spectroscopie est l'ATR [30,31]. La lumière confinée parcourt une fibre optique, un cristal ou une couche mince, en subissant à plusieurs reprises des réflexions totales à l'interface "milieu extérieur - milieu intérieur", selon la loi de Snell-Descartes. Pour la lumière réfléchie

à des angles proches de l'angle critique, une partie importante de l'onde s'étend dans le milieu extérieur. Cette partie de l'onde, connue sous le nom du champ évanescent, ne s'étend qu'à une courte distance de l'interface, la puissance diminuant de manière exponentielle avec la distance. Dans le cas de présence d'un analyte dans le milieu extérieur, ce dernier interagit avec l'onde évanescente à l'interface (Fig. 1.5). Cette interaction du champ évanescent avec les analytes qui lui sont adjacents à l'interface "milieu extérieur-milieu intérieur" (cœur-gaine) permet le mécanisme de transduction. D'un point de vue géométrique, l'interaction entre l'analyte et le champ évanescent dépend du nombre de réflexion sur l'interface. Ceci nous emmène à penser que dans le cas d'une couche mince, ces points d'interaction tapissent l'interface "cœur-gaine" et seront ainsi beaucoup plus nombreux par rapport au cas d'un cristal ATR. L'intensité de la lumière  $I$  après avoir subi l'absorption par onde évanescente est donnée par la formule de Beer-Lambert. L'équation 1.2 devient ainsi :

$$I = I_0 e^{-\eta \epsilon c l} \quad (\text{Eq 1.3})$$

Avec  $I_0$  l'intensité initiale,  $\eta$  le facteur du champ évanescent qui est défini par la proportion en intensité de la lumière évanescente par rapport à l'intensité totale,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire,  $c$  la concentration de l'analyte et  $l$  la longueur d'interaction.

### 1.1.4 Capteurs optiques à spectroscopie MIR

La spectroscopie MIR est une partie importante de nombreux domaines et disciplines scientifiques. Les besoins croissants pour la détection, la caractérisation et la prévention dans ces différents domaines représentent un potentiel important pour le développement de capteurs à base de spectroscopie MIR.

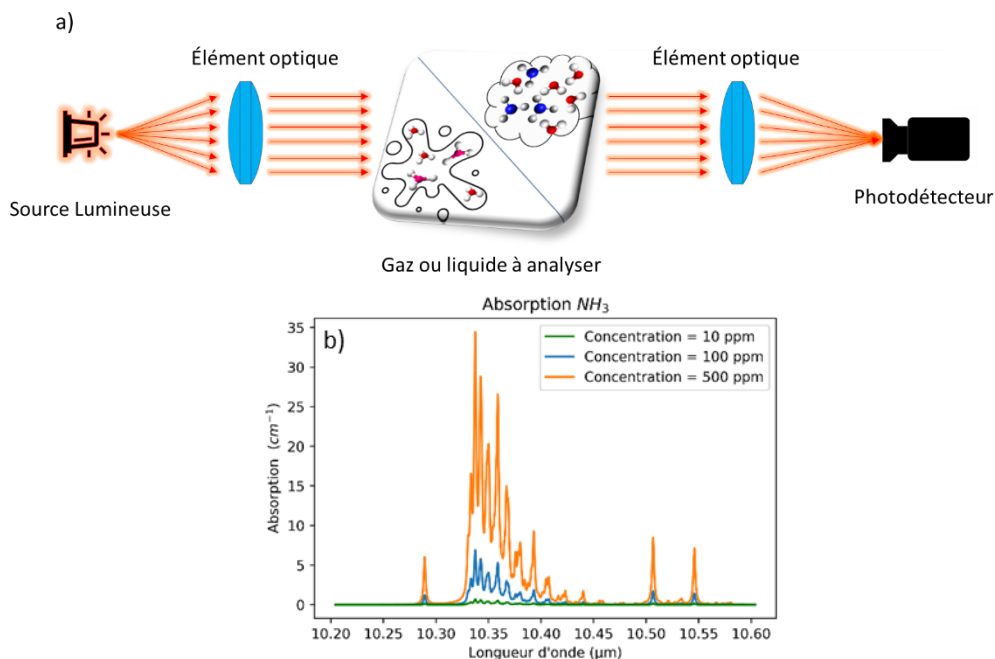


Fig. 1.6 : a) Schéma d'un capteur optique. b) spectre d'absorption de l'ammoniac de 10.20 à 10.60  $\mu m$  simulé avec les données HITRAN [32]

Un capteur optique est un outil analytique puissant qui permet de mesurer des grandeurs physiques à distance en utilisant la lumière [33]. Quels que soient leurs principes de fonctionnement et leurs objectifs, tous les capteurs optiques ont un ensemble commun de composants : sources de lumière, photodétecteurs et composants optiques pour guider la lumière entre les deux. Quelque part le long de

ce trajet lumineux, il y aura l'objet de mesure dont les propriétés statiques et dynamiques détermineront le signal sur le photodétecteur et, par conséquent, la lecture du capteur. Comparés aux autres capteurs, les capteurs optiques possèdent plusieurs avantages. En plus d'être insensible aux interférences électromagnétiques, le concept de détection sans contact avec l'analyte diminue largement les contraintes sources de pertes et de bruits élargissant ainsi leur plage dynamique. De plus, ils réagissent instantanément à toute modification des propriétés de la mesure, offrant ainsi un système de détection sélectif plus sensible, avec une large bande passante et une capacité de multiplexage.

Dans le cas des capteurs spectroscopiques, des radiations électromagnétiques sont guidées vers l'analyte à sonder à travers des dispositifs optiques (lentilles, fibre...) (Fig. 1.6a), les concentrations à l'état de traces des espèces chimiques à détecter sont identifiées à partir de la longueur d'onde de leurs pics d'absorption mesurés par le photodétecteur. L'amplitude de ces pics nous informe également sur la concentration de l'espèce chimique permettant ainsi de la quantifier (Fig. 1.6b).

## 1.2 Optique intégrée dans le MIR

### 1.2.1 Intérêt des circuits en optique intégrée

Jusqu'à il y a quelques années les systèmes optiques MIR souffraient de manque de performances comparés aux technologies NIR ou visibles. Les systèmes MIR sont d'abord volumineux [34] et beaucoup plus sensibles aux fluctuations thermiques. Ils nécessitent souvent un moyen de refroidissement comme le sont par exemple les spectromètres dans lesquels un compartiment de refroidissement à l'azote liquide est couplé à la partie détectrice. De plus, les matériaux standards en microtechnologie sont opaques dans la gamme MIR, d'où la nécessité d'utiliser des matériaux dont la maîtrise est moins mature et engendre un coût de fabrication élevé. Pour les raisons qui viennent d'être citées, la plupart des applications de spectroscopie MIR étaient jusqu'il y a quelques années destinées à un usage localisé en laboratoire. Depuis, grâce aux avancées considérables des technologies des semi-conducteurs et la microfabrication, beaucoup d'efforts sont déployés pour miniaturiser les capteurs optiques et pour les intégrer dans des conceptions de puces électro-optiques [35]. Les progrès techniques de la photonique ont facilité l'adaptation de la spectroscopie MIR d'usage de laboratoire en schéma sur puce pour de la détection optique miniaturisée, offrant ainsi une solution compatible avec les exigences de l'instrumentation sur site sans transporter les échantillons au laboratoire [36]. Cela a engendré le développement d'un capteur moderne à temps réel, moins encombrant, facile à reproduire en grand volume avec un faible coût, à faible consommation énergétique et qui est compatible avec l'électronique intégrée. En revanche, la miniaturisation du capteur optique nécessite la réduction d'échelle de chaque composant optique, tout en améliorant leurs performances, de la source jusqu'au détecteur en passant par les éléments optiques. Dans le cadre de cette miniaturisation, un domaine a très vite été exploré, c'est le domaine des circuits optiques intégrés.

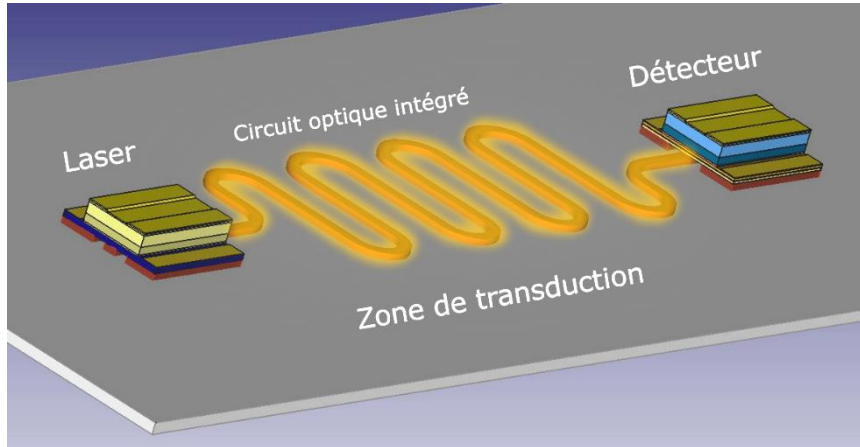
### 1.2.2 Assemblage sur puce Lab-On-Chip

Concevoir un capteur compact sur une plateforme, qui va rassembler l'ensemble des éléments optiques à savoir la source laser, les guides d'onde, le transducteur et le détecteur, est devenu possible grâce à l'optique intégrée [37]. Un tel capteur est demandé, dans différents domaines scientifiques et industriels pour des mesures *in situ* précises, à haute résolution et dans des environnements sévères [38].

Un capteur miniaturisé de quelques centimètres consomme moins de ressources qu'un capteur macroscopique, ce qui facilite sa fabrication en grande masse. De plus, utiliser des composants optiques



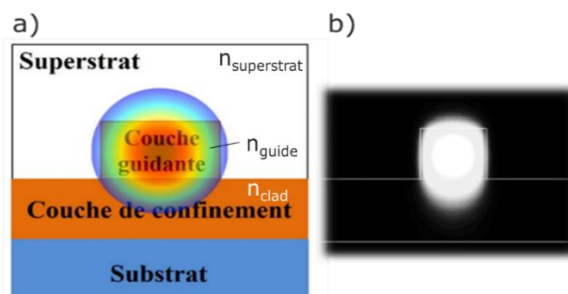
à la place des composants électriques réduit considérablement le coût énergétique épargnant ainsi l'utilisation des sources d'ondes nuisibles pour la santé généralement émis par les dispositifs électriques. De plus, ces derniers nécessitent un temps de réponse assez important par rapport à un dispositif optique qui est régi par la vitesse de la lumière. C'est le cas de la partie transducteur du schéma de la *figure 1.7*, qui se repose sur l'interaction lumière-matière.



*Fig. 1.7 : Schéma idéal d'un capteur optique intégré compact qui regroupe la source laser, le guide d'onde, la partie transduction et le détecteur sur la même puce*

### 1.2.3 Propagation guidée

Qu'il soit ridge [39], ruban [40], enterré [41], strip [42], slot [43], suspendu [44] ou en piédestal [45], l'élément basique d'un circuit optique intégré est le guide d'onde. C'est une structure optique qui propage les ondes électromagnétiques selon une direction confinée dans un milieu avec un indice de réfraction supérieur à l'indice du milieu qui l'entoure. La *figure 1.8a* montre le schéma d'un guide d'onde. Le confinement de la lumière est nécessaire le long du guide d'onde pour assurer une propagation guidée. Pour cela, la couche guidante possède un indice de réfraction supérieur à l'indice de la couche de confinement et à l'indice du superstrat qui est ici l'air. La *figure 1.8b* montre un mode optique qui se propage le long du guide. Depuis les premières démonstrations de guidage de la lumière sur circuit intégré en utilisant des guides d'ondes en silicium dans les années 1980 [46-48], un nombre constamment croissant de travaux est publié sur l'optique intégrée en raison du potentiel de sa compatibilité avec la microélectronique. Diverses plateformes ont été explorées : nitrure de silicium, silicium germanium, silicium sur silicium dopé et silicium sur saphir mais la plateforme la plus répandue est la plateforme Silicium sur Isolant (*SOI : Silicon-On-Insulator*) [49].



*Fig. 1.8 : a) Schéma d'un guide d'onde « ridge ». b) simulation du mode optique qui se propage dans le guide d'onde avec  $n_{\text{superstrat}} < n_{\text{clad}} < n_{\text{guide}}$*

La capacité de l'optique intégrée a été validée dans le domaine des communications optiques où les solutions photoniques intégrées dominent désormais plusieurs produits destinés à la télécommunication

fonctionnant dans le NIR. Étendre la longueur d'onde opérationnelle des dispositifs et systèmes photoniques intégrés au domaine du moyen infrarouge peut révolutionner les capteurs optiques vu le potentiel applicatif lié à la détection de traces de molécules dans le MIR.

### 1.2.4 Pertes de propagation

Le signal optique qui se propage le long d'un guide subit des pertes de propagation. L'origine de ces pertes peut être divisée en une partie intrinsèque liée à l'absorption du matériau déposé sous forme de couche mince et en une seconde partie extrinsèque, liée aux impuretés et à l'état de rugosité des interfaces "couche guidante-superstrat" [50]. L'intensité du signal à la sortie du guide d'onde décroît selon une loi exponentielle. Cette décroissance suit la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)L} \quad (\text{Eq 1.4})$$

Avec  $I_0$  et  $I$  les intensités optiques avant et après propagation,  $\alpha$  les pertes de propagation linéaires et  $L$  la longueur du guide d'onde.

Pour ne pas limiter l'utilisation des circuits optique intégrés par les pertes de propagations, celles-ci doivent être suffisamment faibles pour réussir la transmission du signal d'un bout à l'autre. Réduire ces pertes en choisissant la bonne composition de matériaux et la bonne procédure de fabrication est, depuis plusieurs années, un enjeu considérable. Sur certaines plateformes, à 1.55  $\mu\text{m}$ , les pertes de propagation ont été largement baissées de plusieurs dizaines de dB/cm à des valeurs inférieures à 1 dB/cm [51-54], atteignant même des valeurs inférieures au dB/m avec le nitrure de silicium [55]. Dans le MIR, les performances ne sont pas aussi bien maîtrisées que dans le NIR. Les pertes de propagation sont légèrement plus importantes selon la longueur d'onde de travail. Des valeurs de pertes inférieures à 2 dB/cm ont été rapportées avec différentes plateformes : silicium sur isolant [56,57], germanium sur silicium [58], Si-Ge [59], silicium sur saphir [60] et verres de chalcogénure .

## 1.3 Transduction en optique intégrée dans le MIR

### 1.3.1 Détection par Champ évanescent

Un des principes de transduction sur lequel s'appuie les capteurs en optique intégrée est la transduction par onde évanescente [63]. Une fraction du champ électromagnétique d'un mode optique confiné le long d'un guide d'onde traverse l'interface "couche guidante-superstrat" et interagit ainsi avec les molécules présentes dans le superstrat (Fig. 1.9). Dans le cas où la longueur d'onde du mode optique, se propageant dans le guide d'onde correspond à une raie d'absorption des molécules se trouvant dans le superstrat, une absorption se produit. Le signal va alors subir une atténuation qui va se rajouter à celle engendrée par les pertes de propagation. La relation de Beer-Lambert finale devient ainsi :

$$\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = e^{-\alpha(\lambda)L - \eta(\lambda)\epsilon(\lambda)cl} \quad (\text{Eq 1.5})$$

Avec  $\alpha$  comme pertes de propagation linéaires,  $L$  longueur du guide d'onde,  $\eta$  est un coefficient qui tient compte du fait que seule une fraction du champ électromagnétique est en contact avec l'analyte et contribue à l'absorption [64],  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire,  $c$  la concentration des molécules absorbantes et  $l$  la longueur d'interaction entre les molécules absorbantes et le mode optique.

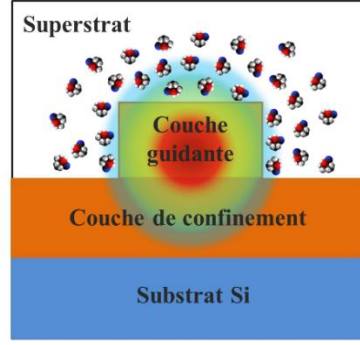


Fig. 1.9 : Schéma d'un guide d'onde avec présence de molécules absorbantes dans le superstrat

Différentes quantités sont utilisées dans la littérature scientifique pour décrire la fraction du champ s'étendant à l'extérieur du cœur du guide d'onde qui est en contact avec l'analyte et peut donc contribuer à l'absorption.

### 1.3.1.1 Le facteur du champ évanescent (EFR)

Le facteur du champ évanescent (Evanescent Field Ratio: EFR) [63-66] est défini comme la fraction de la puissance électromagnétique totale située dans le superstrat ou dans le milieu à détecter :

$$EFR = \frac{\iint_{\text{superstrat}} \vec{s} \cdot \vec{n} \, dx \, dy}{\iint_{\text{All}} \vec{s} \cdot \vec{n} \, dx \, dy} \quad (\text{Eq 1.6})$$

$$= \frac{\iint_{\text{superstrat}} \text{Re}\{\vec{E} \times \vec{H}^*\} \hat{z} \, dx \, dy}{\iint_{\infty} \text{Re}\{\vec{E} \times \vec{H}^*\} \hat{z} \, dx \, dy} \quad (\text{Eq 1.7})$$

Où  $\vec{s}$  est le vecteur de Poynting et  $\vec{n}$  est le vecteur normal à la section transversale du guide d'ondes,  $\vec{E}$  le champ électrique et  $\vec{H}$  le champ magnétique.

### 1.3.1.2 Le facteur de confinement externe $\Gamma$

Il a été démontré [67,68] que le paramètre le plus approprié pour calculer la fraction du champ électromagnétique en contact avec l'analyte est le facteur de confinement externe  $\Gamma$ . Ce paramètre est obtenu en exprimant la sensibilité du guide d'onde aux variations de l'indice de réfraction du superstrat :

$$\Gamma = \frac{\partial n_{eff}}{\partial n_{superstrat}} \quad (\text{Eq 1.8})$$

$$\Gamma = \frac{n_{superstrat} c \epsilon_0 \iint_{\text{superstrat}} \epsilon |\vec{E}|^2 \, dx \, dy}{\iint_{\infty} \text{Re}\{\vec{E} \times \vec{H}^*\} \hat{z} \, dx \, dy} \quad (\text{Eq 1.9})$$

$$\Gamma = \frac{n_g}{n_{superstrat}} \frac{\iint_{\text{superstrat}} \epsilon |\vec{E}|^2 \, dx \, dy}{\iint_{\infty} \epsilon |\vec{E}|^2 \, dx \, dy} \quad (\text{Eq 1.10})$$

Avec  $n_{eff}$  l'indice effectif,  $n_{superstrat}$  l'indice du milieu à sonder,  $n_g$  l'indice de groupe,  $c$  la vitesse de la lumière,  $\epsilon$  la permittivité.

Dans certains cas,  $\Gamma$  peut dépasser l'unité, ce qui signifie que l'on peut obtenir un gain par unité de longueur supérieur à celui obtenu dans l'espace libre [69,70]. Car, en plus du confinement spatial de l'énergie du champ électrique,  $\Gamma$  prend en compte l'indice de groupe. C'est le paramètre le plus approprié pour le calcul de l'interaction lumière-matière lors de la transduction, même avec des contrastes élevés

entre l'indice de la couche guidante et celui du superstrat [72], ce qui n'est pas le cas avec le facteur du champ évanescent (*EFR*). L'approximation  $\Gamma \approx EFR$  est valable uniquement dans le cas où le contraste entre l'indice de la couche guidante et l'indice du superstrat est inférieur à 2. Sans optimisation, la valeur de  $\Gamma$  est généralement autour de quelques pourcents pour un guide ridge simple.

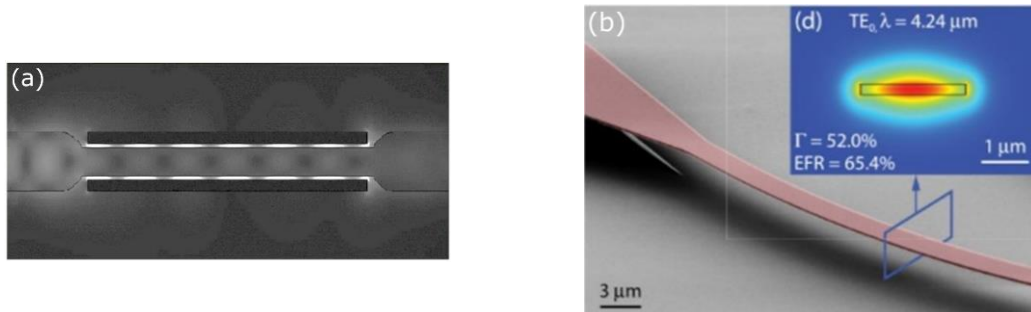


Fig. 1.10 : a) Guide d'onde Si avec un rétrécissement au niveau de la zone de transduction [73]. b) Guide d'onde Si suspendu [75]

Dans le but d'augmenter la sensibilité du capteur développé, on trouve des études cherchant à optimiser le facteur du champ évanescent. Une étude récente a montré que le rétrécissement du guide d'onde au niveau de la zone de transduction (*Fig 1.10a*) augmente le EFR pour atteindre une valeur de de 74 % [73]. Une autre étude montre que suspendre les structure guidantes (*Fig 1.10b*), est également utilisé pour augmenter l'interaction avec le champ évanescent. Un facteur de confinement externe de 52 % est obtenu [75].

### 1.3.2 Détection de volume

L'interaction de volume est un autre schéma d'interaction entre le mode optique et l'analyte. Contrairement à l'interaction avec le champ évanescent qui intervient uniquement au niveau de la surface, l'interaction de volume est beaucoup plus importante car elle prend un aspect tridimensionnel. Ce schéma d'interaction peut prendre différentes formes. L'une d'elles a déjà été démontrée lors d'une étude menée pour la détection de l'ammoniac en utilisant une gaine en sub-longueur d'onde (*Fig 1.11a*). Cette dernière permet aux molécules sondées d'interagir avec la partie du mode optique se trouvant au niveau de la gaine [74]. Une autre forme de détection de volume est également démontrée avec des guide d'onde en slot (*Fig 1.11b*) [76].

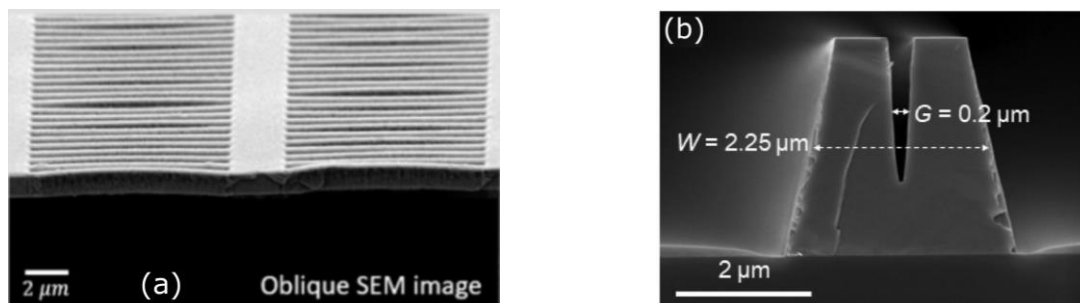


Fig. 1.11 : a) Guide d'onde suspendu avec une gaine sub-longueur d'onde [74]. b) Guide d'onde en slot [76]

La sensibilité de la détection est également optimisée en utilisant des structures guidantes fabriquées à partir de matériaux poreux [77]. L'analyte pénètre via les pores sur une partie du volume des structures guidantes qui dépend de la porosité du matériau [78]. L'interaction engendrée est ainsi une interaction de volume (*Fig. 1.12*). Utiliser des matériaux poreux augmente également les pertes de propagation car

la source des pertes ne réside pas uniquement au niveau des interfaces (couche guidante-superstrat) mais également dans les pores. En effet, selon leur taille, ces derniers génèrent une diffusion sur tout le volume [79]. L'infiltration des molécules présentes dans le superstrat à l'intérieur des pores génère également une diffusion de volume, source de pertes supplémentaires. Le chapitre 3 de ce manuscrit est dédié au silicium poreux.

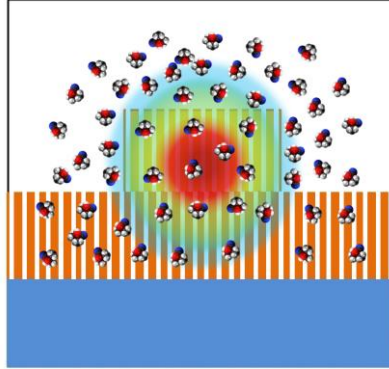


Fig. 1.12 : Schéma d'un guide d'onde avec présence de molécules absorbantes dans le superstrat, la couche guidante et la couche de confinement

Afin de faciliter la caractérisation des structures guidantes, il est essentiel qu'elles présentent un comportement monomodal, c'est-à-dire qu'elles ne supportent qu'un seul mode guidé. En effet, dans le cas d'une propagation multimodale, des interférences entre les modes peuvent se produire, entraînant une complexité dans l'étude de l'interaction entre les molécules absorbantes et les modes optiques [80].

La suite de ce manuscrit mettra en évidence le choix des dimensions des guides d'onde utilisés dans le but d'obtenir une propagation monomodale, et d'augmenter l'interaction lumière matière en prenant des dimensions qui engendrent des facteurs de confinement optimisés.

## 1.4 Plateforme MIR optique intégrée

### 1.4.1 Avancées en optique intégrée dans le MIR

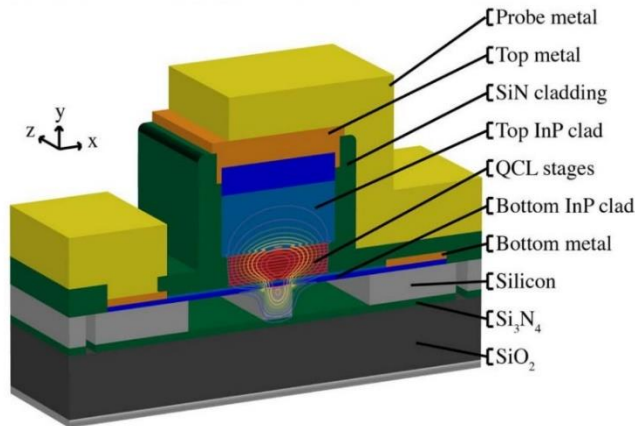
La spectroscopie MIR est passée d'une technique de laboratoire à un outil analytique de pointe grâce aux récents progrès des matériaux pour générer, guider et détecter les rayonnements électromagnétiques dans la gamme du moyen infrarouge. Différentes plates-formes et de composants compacts sont en cours de développement pour répondre à une gamme d'utilisateurs diversifiée, notamment pour des applications sur le terrain, *in situ* et parfois dans des environnements sévères. Ce niveau de performance a créé un besoin innovant de sources lumineuses, de schémas de détection, de matériaux et de structures guidantes.

#### 1.4.1.1 Sources laser

L'avancée la plus remarquable de la spectroscopie IR moderne doit probablement être attribuée à la technologie des sources laser IR [81]. Démontrés pour la première fois en 1994 [82], les QCL (*quantum cascade laser*) couvrent aujourd'hui la quasi-totalité du spectre MIR (3 - 20  $\mu\text{m}$ ) et sont désormais disponibles sous forme de composants commerciaux prêts à l'emploi [83]. Le QCL remplace progressivement les autres lasers et devient la source de lumière la plus utilisée dans le MIR. Il a connu un développement considérable en matière d'intégration, de stabilité du faisceau, de fonctionnement en

mode CW (*Continuous Wave*) à température ambiante, d'accordabilité et en termes de puissance de sortie [84].

En 2016, une intégration complète d'un QCL sur silicium fonctionnant dans le MIR a été démontrée pour la première fois (*Fig. 1.13*) [85]. La même année, une source lumineuse pulsée VCSELs (*Vertical-Cavity Surface-Emitting Lasers*) a été développée pour un fonctionnement à température ambiante à 4  $\mu\text{m}$  [86]. D'autres réalisations de QCL intégrés fonctionnant en mode continu à température ambiante ont été rapportées à 2,3  $\mu\text{m}$  [87], 3,9  $\mu\text{m}$  [88], 5,03  $\mu\text{m}$  [89], 7,7  $\mu\text{m}$  [90], 8,5  $\mu\text{m}$  [91] et à 14  $\mu\text{m}$  [92]. La faible consommation d'énergie et la température de fonctionnement élevée ne nécessite pas un système de refroidissement supplémentaire pour éliminer la chaleur [93], ce qui est une avancée majeure pour le développement d'un capteur intégré.



*Fig. 1.13 : Schéma du premier QCL sur silicium émettant à  $\lambda = 4,8 \mu\text{m}$ , intégré avec un guide d'onde en nitrure de silicium sur isolant (SONOI) et fonctionnant en mode pulsé à température ambiante. [85]*

Les lasers à cascade interbande (ICL) ont fait l'objet de progrès significatifs au cours de la dernière décennie, en particulier pour les longueurs d'onde comprises entre 3 et 6  $\mu\text{m}$  [94]. Comparés aux QCL, les ICL fonctionnent efficacement avec une densité de courant de seuil beaucoup plus faible et une consommation d'énergie considérablement réduite, et également à des températures supérieures à la température ambiante. En 2019, une émission en continu à 3,3  $\mu\text{m}$  avec un fonctionnement jusqu'à 80 °C a été rapportée [95]. Ces avancées ont rendu les ICL très attractifs pour le développement de capteurs optiques portables et compacts destinés à une utilisation sur le terrain. Toutefois, leur inconvénient réside dans leur plage de fonctionnement, qui dépasse à peine les 6  $\mu\text{m}$ .

#### 1.4.1.2 Détecteurs

La lumière interagit avec les molécules de l'analyte ainsi fournissant des informations sur leur présence et leur concentration. Pour évaluer ces informations, les photons doivent être convertis en signaux électriques. Le processus dans lequel la lumière incidente sur une surface (généralement un semi-conducteur) produit un courant ou une tension est la base de fonctionnement de la majorité des photodiodes qui est l'effet photoélectrique. Le photon incident doit avoir une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du semi-conducteur pour dissocier une paire électron trou grâce à un champ électrique de la zone de charge d'espace. Les électrons et les trous sont ensuite collectés aux électrodes et injectés dans un circuit extérieur [96].

D'autres systèmes de détecteurs peuvent être utilisés. Les photoconducteurs sont sensibles à l'éclairement avec une variation de la conductivité. C'est un fonctionnement analogue à une résistance électrique qui peut varier sous l'éclairage. On trouve aussi les thermopiles qui sont des détecteurs thermiques fonctionnant comme un corps noir qui absorbe le rayonnement électromagnétique sur une large fenêtre spectrale. Le rayonnement absorbé chauffe les soudures chaudes d'une succession de thermocouples mis en série. La thermopile délivre une tension proportionnelle à la différence entre la

température atteinte par absorption de l'éclairage et la température extérieure. Ces deux familles de détecteurs ne dépendent pas de la longueur d'onde incidente contrairement aux photodétecteurs basés sur la génération optique de porteurs de charge.

Les détecteurs sont sélectionnés selon leur gamme spectrale, le rapport signal sur bruit, leur sensibilité spectrale, leur linéarité, la taille de la matrice, leur temps de réponse et leur compacité pour d'éventuelles intégrations.

Dans le moyen infrarouge, les détecteurs les plus répandus sont ceux qu'on appelle massifs avec des photodiodes comme parties actives. Parmi les technologies existantes depuis les années 1960, on trouve le MCT (*Tellurure de Mercure-Cadmium* ou *HgCdTe*), un matériau ternaire dont la composition peut être ajustée pour couvrir une large plage spectrale allant de 0,7  $\mu\text{m}$  à 25  $\mu\text{m}$  [97]. Pour que la sensibilité maximale soit atteinte il faut ramener la température à des niveaux très faibles en refroidissant, généralement, avec l'azote liquide ou un Peltier.

Dans le but de limiter l'utilisation des substances dangereuses dans les équipement électriques et électroniques, la directive européenne RoHS (*Restriction of Hazardous Substances*) a restreint un certain nombre de matériaux. Le plomb, le mercure et le cadmium y figurent. Leurs valeurs de concentration maximales tolérées en poids dans les matériaux homogènes sont respectivement 0,1, 0,1 et 0,01 % [98]. Ce qui a ramené les concepteurs de détecteurs à proposer des alternatives aux MCT. Des filières alternatives comme InGaAs et InSb sont utilisées (*Fig. 1.14*), mais celle qui approche les performances du MCT est la récente filière des super-réseaux de type II (*T2SL*) [99].



*Fig. 1.14 : Détecteur IR refroidi à l'azote liquide développé par Hamamatsu [100]*

Les performances des photodétecteurs non refroidis fonctionnant dans la gamme spectrale MIR sont limitées par le bruit provenant des processus de génération thermique et de recombinaison électron-trou dans les semi-conducteurs. Le niveau de bruit augmente de manière exponentielle avec la diminution du gap du semi-conducteur. Par conséquent, les dispositifs à courte longueur d'onde non refroidis se caractérisent par de bonnes performances tandis que ceux à grande longueur d'onde sont beaucoup moins sensibles [101].

Le refroidissement est un moyen efficace pour supprimer les générations thermiques à grande longueur d'onde. Des études ont été rapportées sur le développement de détecteurs non ou peu refroidis [99,100]. En ce qui concerne le volume occupé et l'encombrement, ils pourraient présenter des avantages majeurs pour les systèmes optiques intégrés MIR. Le développement d'une nouvelle famille de détecteurs (*HOT : higher operation temperature*) a été rapporté. Ces détecteurs possèdent des mécanismes de fonctionnement qui suppriment la génération thermique par des moyens autres que le refroidissement, de sorte qu'une détection presque équivalente à celle des systèmes refroidis peut être obtenue à des températures ambiantes [101-103]. Ces études ont montré qu'il n'y a pas d'obstacle fondamental à l'obtention d'un fonctionnement à température ambiante des détecteurs de photons. Les problèmes sont d'ordre technologiques plutôt que fondamentaux [107].

Une autre famille de détecteur prometteuse pour l'optique intégrée dans le MIR, est les QCD (*quantum cascade detector*) conçus et optimisés pour la détection infrarouge et térahertz [108]. La conception des QCD s'est avérée fiable et robuste, en particulier dans la gamme MIR. Des procédures de fabrication

bien établies ont été démontrées dans plusieurs systèmes de matériaux pour couvrir une large plage de longueur d'onde de 4 à 17  $\mu\text{m}$  [85]. Le fonctionnement de dispositifs munis d'un QCL comme source laser et d'un QCD comme détecteur a été démontré [106,107]. Ces systèmes représentent une solution à l'intégration de l'ensemble des éléments sur puce pour arriver à un capteur totalement intégré.



Fig. 1.15 : Capteur en matrice infrarouge Grid-EYE de Panasonic [111]

Une étude pourtant sur un système de détection pour des chutes d'individus dans une pièce a permis de développer un moyen pour assister les personnes subissant des malaises [112]. Le capteur utilisé durant cette étude est le Grid-EYE® développé par Panasonic (Fig. 1.15) [111]. Ce capteur est muni de l'un des détecteurs les plus modernes et les plus performants dans le MIR. En plus d'être intégré, il fonctionne de 8 à 13  $\mu\text{m}$ , à température ambiante et avec un bon temps de réponse pour réaliser des suivis de mouvement. Le niveau de compacité de ce capteur peut être une source d'inspiration pour des systèmes de capteurs de substances chimiques en optique intégrée.

### 1.4.2 Matériaux et plateformes pour le MIR

Les avancées majeures réalisées dans les technologies des semi-conducteurs dans le MIR ont ouvert la voie au développement des capteurs optiques intégrées. Le guidage de la source de lumière vers le détecteur en passant par la partie transduction est assuré par des guides d'ondes. Ces guides doivent être fabriqués à partir de matériaux transparents dans le MIR. De nombreux matériaux ont fait leur entrée dans le domaine de la microfabrication passant d'une poignée de matériaux durant les années 1980, à plus de la moitié des éléments du tableau périodique de nos jours [83]. Parmi ces matériaux (généralement sous forme de composition binaire, ternaire ou quaternaire), plusieurs possèdent des fenêtres de transparence intéressantes pour des systèmes optiques dans la gamme MIR (Fig. 1.16). Leur fabrication est de plus en plus maîtrisée, soit dans le domaine des couches minces, soit dans celui des fibres optiques.

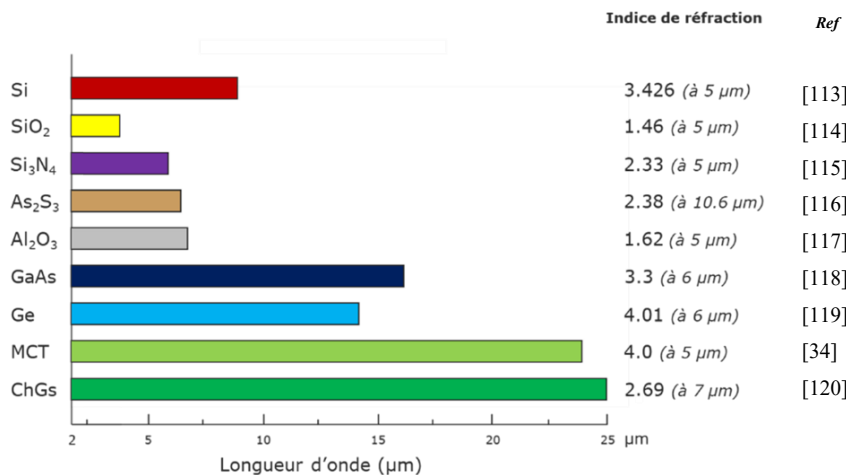


Fig. 1.16 : fenêtres de transparence de quelques matériaux dans le MIR avec la valeur d'indice de réfraction relevée à une longueur d'onde donnée.



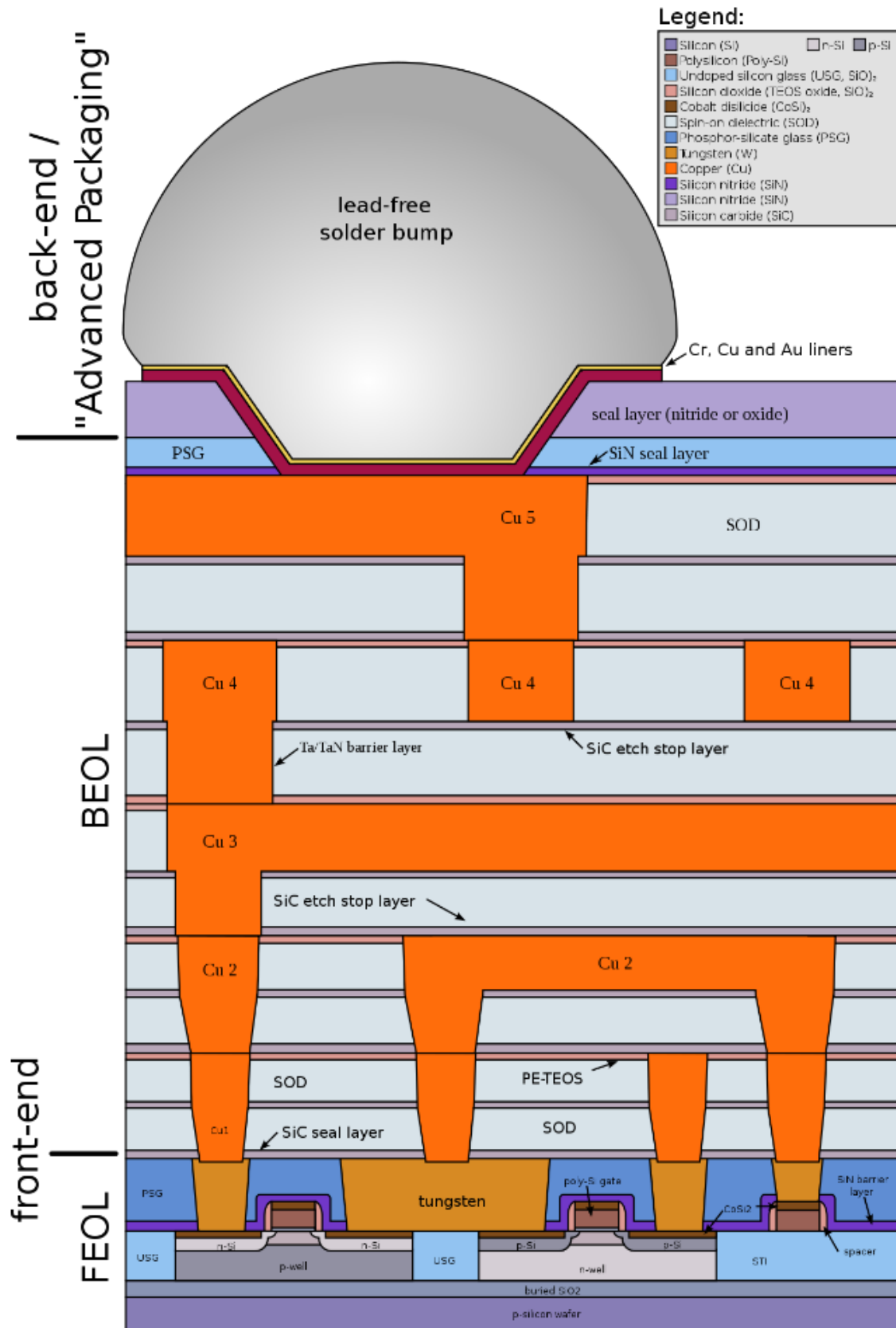


Fig. 1.17 : Procédure de fabrication complète d'un circuit en optique intégrée

Plusieurs plateformes ont été étudiées pour le développement de capteurs en optique intégrée dans le MIR. Néanmoins, on peut les classer en fonction de leur niveau de compatibilité avec les technologies CMOS (*complementary metal oxide semiconductor*). Certaines plateformes sont compatibles dès le début de la ligne de fabrication du circuit intégré, une étape appelée FE (*Front End*) (Fig. 1.17). D'autres plateformes ne sont compatibles qu'à un niveau de fabrication plus avancé du circuit intégré, une étape appelée BE (*Back End*), qui désigne l'ensemble des étapes de mise en boîtier du circuit intégré [121]. Cette compatibilité permet une fabrication à grand volume de production, à faible coût, ainsi qu'un couplage direct avec les circuits microélectroniques, sans fil, offrant ainsi un potentiel pour un module compact pour la transduction intégrée. À l'échelle industrielle, la compatibilité FE-CMOS (*Front-End-CMOS*) permet une intégration plus rapide que la compatibilité BE-CMOS (*Back-End-CMOS*). Des travaux de recherche ont montré des avancées majeures dans le domaine de l'intégration monolithique pour des matériaux émergents [119,120]. Une méthode de dépôt de guide d'onde en lift-off a été appliquée pour obtenir la compatibilité avec les technologies CMOS. Cette méthode a été démontrée sur des verres de chalcogénure qui, jusqu'à un certain moment, n'étaient pas considérés comme compatibles avec un processus CMOS standard [124].

#### 1.4.2.1 Plateformes compatibles avec les technologies FE-CMOS

##### a) Silicium sur isolant (SOI)

En raison des avantages de faible coût, de haute fiabilité et de compatibilité avec le processus CMOS, cette plateforme a bénéficié, pendant longtemps, des travaux de recherche des technologies des télécommunications et des microélectroniques, notamment lors de la miniaturisation des transistors MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*). C'est sans doute la plateforme la plus mature technologiquement. Aujourd'hui, nous assistons à la transition de cette technologie, du milieu académique vers le secteur industriel pour des applications autour de 1,31 et 1,55  $\mu\text{m}$ . La fenêtre de transparence du silicium s'étend jusqu'à 8  $\mu\text{m}$ , passant ainsi du NIR au MIR. Les applications de capteur qui sont étudiées dans le MIR ont également bénéficié de cette plateforme. Au cours des dernières années, des guides d'ondes MIR en silicium à faible perte de propagation ont été développés par plusieurs groupes de recherche sur la plateforme SOI pour des longueurs d'onde allant de  $\lambda = 2$  à 6  $\mu\text{m}$ . [125]. Les structures guidantes fabriquées sont généralement des guides ridges en silicium déposés sur une couche de  $\text{SiO}_2$ . Un spectromètre fonctionnant à  $\lambda = 3,8$   $\mu\text{m}$  à base de structures guidantes en SOI a été rapporté [126]. De très faibles pertes de propagation ont été rapportées avec une telle plateforme (Fig. 1.18a) : 1 dB/cm à  $\lambda = 2$   $\mu\text{m}$  [127] et 0,7 dB/cm à  $\lambda = 3,39$   $\mu\text{m}$  [128]. Certes, le silicium est transparent dans la gamme de longueur d'onde de 1 à 8  $\mu\text{m}$ , mais le dioxyde de silicium commence à absorber fortement la lumière au-delà de  $\lambda = 4$   $\mu\text{m}$ , limitant ainsi les performances de la plateforme SOI de 4 à 8  $\mu\text{m}$  [129]. Des approches alternatives pour limiter le chevauchement du mode optique guidé avec la couche  $\text{SiO}_2$  sont proposées : soit en suspendant le guide d'onde Si soit en augmentant considérablement la taille du guide Si [130]. Un guide d'onde suspendu en silicium fonctionnant à  $\lambda = 7,67$   $\mu\text{m}$  avec des pertes de propagation de 3,1 dB/cm a été fabriqué [131].

Le silicium n'est pas un bon matériau pour le développement de lasers en raison de son gap indirect. Une approche intéressante pour résoudre le problème de la source lumineuse dans la plateforme de silicium MIR consiste à réaliser une intégration de semiconducteurs III-V sur une structure en silicium [131,132]. On peut citer deux exemples réalisés : à  $\lambda = 2$   $\mu\text{m}$  en mode CW avec une puissance de 4.2 mW [134] et à  $\lambda = 2,38$   $\mu\text{m}$  en mode pulsé pour un fonctionnement à 10 °C [135].

Une autre famille qui fait partie de la famille des technologies SOI est le silicium sur saphir (SOS). Cette dernière est devenue attractive dans le domaine des radiofréquences et des circuits électroniques [132,133]. En optique intégrée, l'avantage de déposer le silicium sur le saphir est son haut point de fusion. Ainsi le SOS possède une grande stabilité thermique et mécanique pour des utilisations dans des environnements corrosifs et à pression et température élevées [138]. Le saphir possède également de faibles pertes dans une partie du MIR et il fonctionne ainsi correctement comme couche de confinement et permet la fabrication de guides d'onde et de résonateurs en anneau dans le MIR en utilisant des techniques bien maîtrisées [135,136]. Des pertes de propagations inférieures à 2 dB/cm ont été rapportées à  $\lambda = 5,18 \mu\text{m}$  [60] et 0,74 dB/cm à  $\lambda = 4,5 \mu\text{m}$  [141].

#### b) Nitrure de silicium sur isolant (SNOI)

La plateforme la plus répandue en photonique sur silicium est la plateforme SOI qui représente un contraste d'indice élevé entre le guide ( $n = 3,48$ ) et la gaine ( $n = 1,45$ ). Il existe un système alternatif à contraste d'indice modéré qui peut être fabriqué dans le même environnement CMOS. C'est le nitrure de silicium, qui possède une fenêtre de transparence du visible jusqu'à  $\lambda = 8,5 \mu\text{m}$  [142]. La première utilisation de la plateforme SiN sur SiO<sub>2</sub> en optique intégrée a été rapportée en 1977 par *Stulius* et *Streifer*, pour un guidage de la lumière à  $\lambda = 632 \text{ nm}$  [143].

Comme la plateforme SOI, la principale limitation des plateformes SiN est la forte absorption de la couche de confinement SiO<sub>2</sub> au-delà de 4  $\mu\text{m}$ . La fabrication des couches de nitrure est bien maîtrisée en salle blanche. Elle est généralement déposée à l'aide de la PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition*) ou de la LPCVD (*low pressure chemical vapour deposition*), suivi d'un recuit pour éliminer les impuretés. Des guides d'onde sont fabriqués en SiN sur SiO<sub>2</sub> avec des pertes de propagations de 0,6 dB/cm à  $\lambda = 2,6 \mu\text{m}$  [144] et des pertes de 2,1 dB/cm à  $\lambda = 3,7 \mu\text{m}$  (*Fig. 1.18b*) [145]. Récemment, une avancée majeure en termes d'intégration a été rapportée avec le dépôt par épitaxie directe d'une diode laser à base de GaSb sur un wafer de silicium préstructuré. Sur ce même wafer, un guide d'onde SiN sur isolant a également été déposé par épitaxie. Une puissance de plus de 1 mW est obtenue à la sortie du guide d'onde à température ambiante, avec une longueur d'onde d'environ 2,2  $\mu\text{m}$  [146].

#### c) Germanium sur silicium (GOS)

Le germanium a également joué un rôle important dans l'optique intégrée pour le MIR, en raison de sa large transmission de 2 à 15  $\mu\text{m}$  [147]. En plus de sa biostabilité, il est largement adaptable aux technologies silicium [148]. En 2012, *Chang et al.* [149] ont rapporté un guide en germanium sur silicium avec 3,6 dB/cm de pertes de propagation à  $\lambda = 5,8 \mu\text{m}$ . D'autres travaux sont publiés plus tard sur le développement des guides d'onde en germanium sur nitrure de silicium par plusieurs équipes de recherche (*Fig. 1.18c*), avec différentes valeurs pour les pertes de propagation: par exemple 7.28 dB/cm à  $\lambda = 3,73 \mu\text{m}$  [150]. Du germanium également déposé sur silicium (*Fig. 1.18d et 1.18e*), avec des pertes de 2.5 à 3,5 dB/cm pour le mode TE pour des longueurs d'onde de 5,15 à 5.4  $\mu\text{m}$  [151], de 0,58 dB/cm à  $\lambda = 3,8 \mu\text{m}$  et 3,0 dB/cm à  $\lambda = 7,5 \mu\text{m}$  [152], de 2,5 dB/cm à 7,575  $\mu\text{m}$  [153]. Des pertes inférieures à 5 dB/cm de  $\lambda = 7,5$  à 11  $\mu\text{m}$  [154]. La même équipe a également mesuré des valeurs de pertes autour de 1 dB/cm pour le mode TE de  $\lambda = 10$  à 11  $\mu\text{m}$ . Un microrésonateur avec un rayon de 35  $\mu\text{m}$  a été également développé avec des pertes de propagation de 5,4 dB/cm pour des longueurs d'onde de 2,15 à 2,50  $\mu\text{m}$  [155].

Pour élargir la gamme de transparence de la plateforme GOS dans le MIR et atteindre la limite fixée par le germanium autour de 15  $\mu\text{m}$ , une approche consistant à suspendre les structures guidantes en Ge est proposée. Cette solution permettra d'éviter les pertes causées par la couche de confinement et augmenter le facteur du champ évanescent qui est important pour l'interaction avec l'analyte lors de la transduction. Pour arriver à suspendre le Ge, il faut d'abord maîtriser sa contrainte résiduelle. Les

paramètres initiaux lors du dépôt des couches (généralement par pulvérisation cathodique) deviennent ainsi pertinents pour obtenir des structures suspendues. De tels guides d'onde Ge sont rapportés avec des pertes de propagation de 2,6 dB/cm à  $\lambda = 7,67 \mu\text{m}$  [156] et 5.3 dB/cm à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$  [157].

**d) Silicium Germanium (SiGe)**

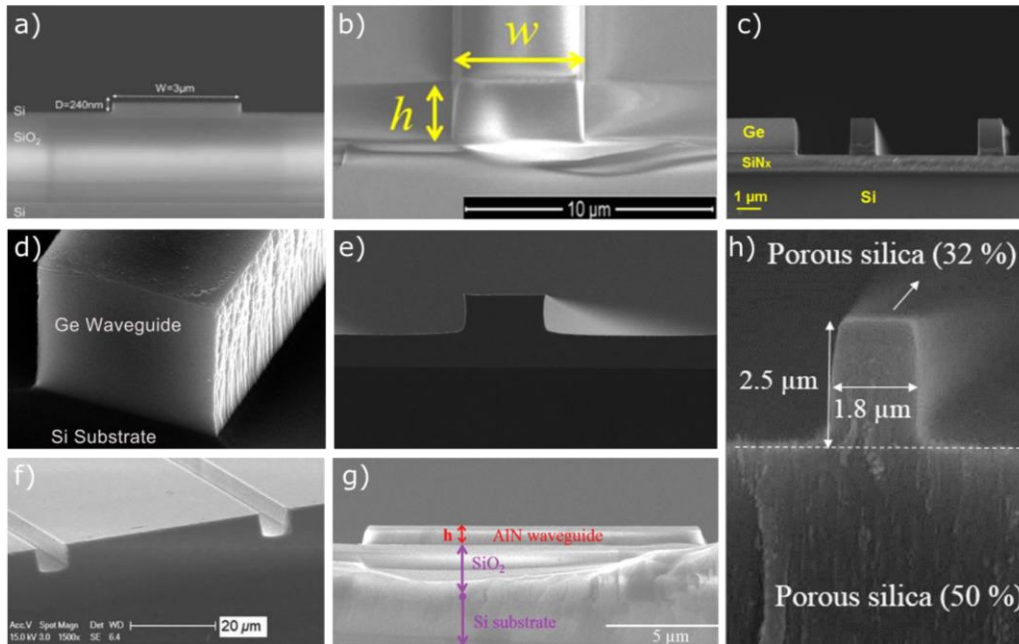
Une autre plateforme très connue pour les applications en optique intégrée MIR est la plateforme en silicium germanium (*Fig. 1.18f*), communément appelée SiGe. Les couches de confinement sur lesquelles sont déposées les structures guidantes suivent un gradient d'indice. C'est-à-dire que, la teneur en Ge augmente linéairement au sein de la couche de confinement. Réduire progressivement l'écart de maille entre les réseaux du Germanium et du Silicium permet d'obtenir une couche SiGe homogène riche en Ge avec une bonne qualité cristalline et une faible densité de défauts [158]. Cette plateforme est utilisée par *Brun et al.* [159] en 2014 pour le développement d'un guide d'onde avec des pertes de propagation inférieures à 1 dB/cm à  $\lambda = 4,5 \mu\text{m}$ , et à 2 dB/cm à  $\lambda = 7,4 \mu\text{m}$ . D'autres valeurs de pertes sont rapportées plus tard avec une plateforme SiGe : entre 0,5 et 1,2 dB/cm de  $\lambda = 5,1$  à  $8 \mu\text{m}$  et inférieures à 3 dB/cm de  $\lambda = 9,5$  à  $11,2 \mu\text{m}$  [160]. Un résonateur basé sur une cavité de Fabry-Pérot a déjà été fabriqué à partir de cette plateforme avec un facteur  $Q = 2200$  à  $\lambda = 7,95 \mu\text{m}$  et des pertes de 3 dB/cm [161].

**e) Nitrure d'aluminium (AlN)**

Le nitrure d'aluminium est un semi-conducteur compatible avec diverses technologies CMOS. Son gap de 6,2 eV [162] le rend ultra-large spectralement couvrant ainsi des longueurs d'onde de l'ultraviolet (UV), jusqu'à  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  dans le MIR. Des pertes de propagation sur des guides d'onde en AlN ont été rapportées, avec des valeurs de 0,83 dB/cm à  $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$  (*Fig. 1.18g*) [163] et de 0,82 dB/cm dans la gamme de longueurs d'onde de 3,66 à  $3,9 \mu\text{m}$  [164].

**f) Silicium Poreux (SiP)**

Les matériaux poreux comme le silicium poreux possèdent un potentiel considérable pour les plateformes optiques intégrées dédiées à la transduction. En plus d'être compatible CMOS [165]. Les pores du matériau permettent aux molécules sondées de pénétrer dans les structures guidantes et interagir directement avec le mode optique guidé, offrant ainsi une interaction lumière – matière en volume. La possibilité d'ajuster la porosité et l'épaisseur en fonction des paramètres de fabrication est une propriété unique du silicium poreux [166]. Cela permet de fabriquer des couches minces avec des indices de réfraction et des épaisseurs modulées. Des multicouches en SiP fonctionnant comme un miroir de Bragg dans le MIR ont été également réalisées. Des réflexions supérieures à 95 % centrées autour de  $6,5 \mu\text{m}$  sont obtenues [167]. Notre équipe a fabriqué des guides d'onde ridge en SiP (*Fig. 1.18h*) pour le NIR avec des pertes de 20 dB/cm [168]. Ces pertes sont élevées à cause du caractère poreux des guides d'onde dans lequel l'interaction lumière-matière s'effectue sur l'ensemble du volume occupé par le mode optique dans le guide, contrairement aux matériaux massifs avec lesquels l'interaction est régie par le champ évanescent uniquement au niveau des interfaces. Nous travaillons actuellement pour développer des structures guidantes SiP adaptées pour la transduction dans le MIR. Des résultats seront abordés plus loin dans ce manuscrit.



**Fig. 1.18** : Clichés MEB sur des plateformes optiques intégrées dans le MIR compatibles FE-CMOS fabriquées par différentes unités de recherches : a) SOI [127], b) SNOI [145], c) GON[150], d) GOS[151], e) GOS [152], f) SiGe [160], g) AlN [163] et h) SiP [168]

#### 1.4.2.2 Plateformes compatibles avec les technologies BE-CMOS

##### a) Arséniure de gallium (GaAs)

Le GaAs est un semi-conducteur III-V transparent de 0,97 jusqu'à 17  $\mu\text{m}$  [169] avec un indice de réfraction autour de 3 [170]. En 2012, *Wang et al.* [171] ont rapporté une propagation guidée monomode à  $\lambda = 10,3 \mu\text{m}$  en utilisant un guide d'onde en GaAs. Un an plus tard, *Sieger et al.* [80] ont publié le premier interféromètre Mach-Zehnder monolithique intégré dans le MIR à base de guides d'onde GaAs/AlGaAs (*Fig. 1.19a*). Son fonctionnement a été testé avec une source laser qui émet à  $\lambda = 5,78$  à  $6,35 \mu\text{m}$ .

##### b) Halogénures d'argent

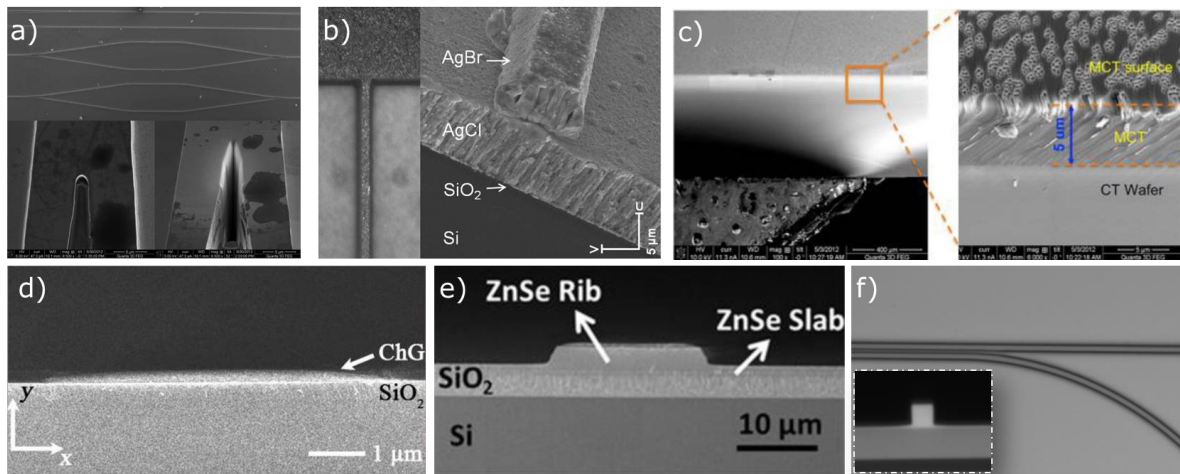
Les halogénures d'argent (*Fig. 1.19b*) possèdent une large transparence dans le MIR de 3 à 20  $\mu\text{m}$  [172]. Leurs propriétés optiques intéressaient déjà les chercheurs dès les débuts de l'optique guidée [173]. En 2002, des cristaux de différentes épaisseurs sont fabriqués par inter-diffusion. À  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ , des valeurs de pertes de propagation inversement proportionnelles à l'épaisseur déposée sont obtenues de 4 à 16 dB/cm [174]. Des fibres optiques en halogénures d'argent sont déjà fabriquées avec des pertes autour de 0,2 dB/m à  $\lambda = 10$  à 14  $\mu\text{m}$  [175].

##### c) Le tellure de mercure-cadmium (HgCdTe)

Connu beaucoup plus pour son implication dans la fabrication des détecteurs dans le MIR [176], le tellure de mercure-cadmium (MCT) est également utilisé pour le développement de guides d'onde MIR dès les années 1980. Des valeurs de pertes de propagation faible de 0,5 dB/cm sont rapportées en étudiant un cristal MCT à  $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$  [177]. Plus récemment, en collaboration avec l'Université de Western Australia, *Mizaikoff et al.* [34,172] ont développé des guides d'ondes ruban en MCT (*Fig. 1.19c*). Ces structures sont fabriquées par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE), pour la transduction à champ évanescent MIR en combinaison avec un QCL accordable de  $\lambda = 5,78$  à  $6,35 \mu\text{m}$ .

**d) Les verres de Chalcogénure (ChGs)**

Les verres de chalcogénure sont des matériaux liés par covalence contenant un ou plusieurs éléments chalcogène (soufre, sélénium et tellure), combinés avec des éléments des groupes IV, V et VI du tableau périodique. Les verres de chalcogénure se distinguent par leur transparence étendue dans l'infrarouge, du proche infrarouge jusqu'à 20  $\mu\text{m}$  [179]. La fabrication d'une fibre optique en verres de chalcogénure a été rapportée en limitant la présence des impuretés grâce à des traitements thermiques. Cette fibre avait en effet des pertes de propagation remarquablement faibles de 0,05 à 0,03 dB/cm à  $\lambda = 2$  à 9  $\mu\text{m}$  [180]. En jouant sur la teneur des éléments qui composent le matériau, on arrive à obtenir différentes configurations qui permettent d'étendre la transparence dans le moyen infrarouge. Les combinaisons les plus répondues des verres de chalcogénure pour les plateformes MIR sont celles qui contiennent de l'arsenic, du gallium et du germanium [66]. En ce qui concerne l'optique intégrée, l'intérêt de concevoir des structures guidantes en verres de chalcogénure est déjà démontré par plusieurs travaux. Un guide d'onde ruban en verres de chalcogénure ( $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$ ) déposé sur du fluorure de magnésium a montré des pertes de propagation inférieures à 2 dB/cm à  $\lambda = 3,2$  à 9,5  $\mu\text{m}$  [181]. Des valeurs de pertes similaires sont relevées sur un guide d'onde en  $\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$  déposé sur de la silice avec des îlots d'argent pour exalter l'absorption à  $\lambda = 3,29$   $\mu\text{m}$  (Fig. 1.19d) [182]. D'autres valeurs de pertes de 0,6 dB/cm sont rapportées entre  $\lambda = 2,5$  et 3,7  $\mu\text{m}$  pour un guide d'onde en séléniure de zinc (ZnSe) (Fig. 1.19e) [183]. Un microrésonateur est également développé en verres de chalcogénure (Fig. 1.13f) avec une couche guidante en  $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$  et une couche de confinement en  $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{S}_{64,5}$ . Un facteur  $Q = 1,45 \cdot 10^5$  est rapporté. Les valeurs de pertes relevées à  $\lambda = 5,2$   $\mu\text{m}$  sont de 0,84 dB/cm dans le microrésonateur et de 0,6 dB/cm dans le guide droit [184].



**Fig. 1.19 :** Clichés MEB sur des plateformes optiques intégrées dans le MIR compatibles BE-CMOS fabriquées par différentes unités de recherches : a) GaAs [80], b) Halogénures d'argent [185], c) HgCdTe [34], d) ChGs [182], e) ChGs [183], f) ChGs [184]

La figure 1.20 et le tableau 1.1 offrent une vue d'ensemble des différentes configurations de guides d'onde, mettant en évidence les matériaux, les longueurs d'onde de fonctionnement, et les valeurs de pertes de propagation associées. Il est observé que pratiquement toutes les plateformes parviennent à atteindre des pertes de propagation inférieures à 1 dB/cm jusqu'à des longueurs d'onde de 5  $\mu\text{m}$ . Au-delà de cette valeur, les plateformes plus traditionnelles telles que le silicium et le nitrure de silicium sont peu utilisées et présentent des pertes élevées. C'est à ce point que les plateformes innovantes telles que les verres de chalcogénure et le silicium germanium deviennent prédominantes. Bien que ces dernières montrent des pertes légèrement plus élevées pour les longueurs d'onde supérieures à 5  $\mu\text{m}$ , elles représentent les choix privilégiés pour la propagation guidée dans le MIR.

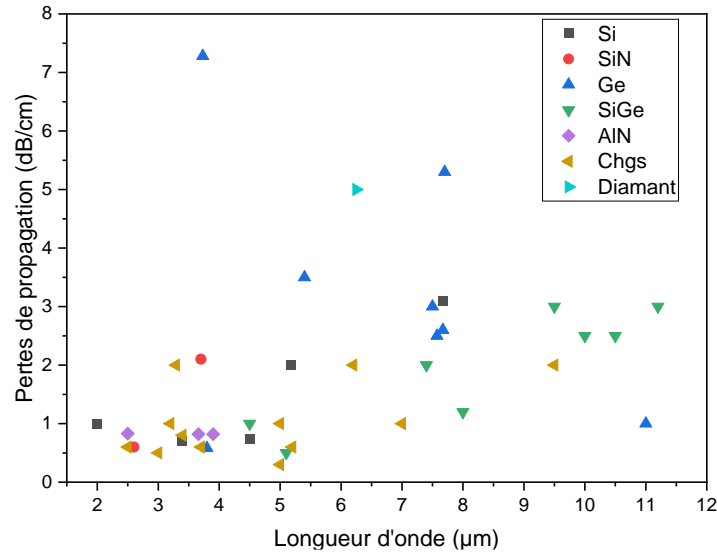


Fig. 1.20 : Résumé des pertes de propagation selon l'état de l'art des plateformes en optique intégrée dans le MIR

Matériau	Guide d'onde	Cladding	$\lambda(\mu\text{m})$	Pertes (dB/cm)	Réf
Si	Ruban	SiO <sub>2</sub>	2	1	[127]
Si	Ridge	Si poreux	3,39	0,7	[128]
Si	Suspendu	Air	7,67	3,1	[131]
Si	Enterré	SiO <sub>2</sub> (dessus) Saphir (dessous)	5,18	2	[60]
Si	Ridge	Saphir	4,5	0,74	[141]
SiN	Enterré	SiO <sub>2</sub>	2,6	0,6	[144]
SiN	Ridge	SiO <sub>2</sub>	3,7	2,1	[145]
Ge	Ridge	SiN	3,73	7,28	[150]
Ge	Ridge	Si	5,15 – 5,4	2,5 – 3,5	[151]
Ge	Ruban	Si	3,8 7,5	0,58	[152]
Ge	Ruban	Si	7,575	3	[153]
Ge	Ruban	Si	7,5 – 10 10 - 11	2,5	[154]
Ge	Suspendu	Air	7,67	5	[156]
Ge	Suspendu	Air	7,7	1	[157]
SiGe	Enterré	Si	4,5 7,4	2,6	[159]
Si <sub>0,2</sub> Ge <sub>0,8</sub>	Ruban	Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	5,1 - 8 9,5 – 11,2	5,3	[160]
AlN	Ridge	SiO <sub>2</sub>	2,5	1	[163]
AlN	Ridge	SiO <sub>2</sub>	3,66 – 3,9	2	[164]
Ge <sub>11,5</sub> As <sub>24</sub> Se <sub>64,5</sub>	Ruban	MgF <sub>2</sub>	3,2 - 5 6,2 – 9,5	0,5 - 1,2	[181]
Ge <sub>11,5</sub> As <sub>24</sub> Se <sub>64,5</sub>	Ruban	Ge <sub>11,5</sub> As <sub>24</sub> S <sub>64,5</sub>	3 3,4 5 7	< 3	[62]
Ge <sub>28</sub> Sb <sub>12</sub> Se <sub>60</sub>	Ridge	SiO <sub>2</sub>	3,29	0,83	[182]
ZnSe	Ruban	SiO <sub>2</sub>	2,5 – 3,7	0,82	[183]
Ge <sub>11,5</sub> As <sub>24</sub> Se <sub>64,5</sub>	Ridge	Ge <sub>11,5</sub> As <sub>24</sub> S <sub>64,5</sub>	5,2	1	[184]
Diamant	Ridge	AlN	6,25	2	[186]

Tab. 1.1 : Plateformes en optique intégrée dans le MIR [181]

### 1.4.3 Etat de l'art de la transduction en optique intégrée dans le MIR

Le principe de détection de la majorité des capteurs en optique intégrée MIR repose sur la détection par onde évanescente [187]. Le schéma de détection le plus répandu est celui qui comporte une source laser émettant un signal lumineux à la longueur d'onde qui correspond au pic d'absorption de la molécule analyte, des structures guidantes qui servent à la fois d'un moyen de propagation du signal vers le détecteur, et comme transducteur. Les molécules qui se trouvent en contact des guides d'ondes interagissent avec l'onde évanescente du signal guidé.

La performance d'un capteur est qualifiée par sa limite de détection ( $LoD$ ), qui correspond à la concentration minimale d'analyte que le capteur peut détecter, avec un signal analytique dont l'amplitude est au moins 3,3 fois supérieure à l'écart-type du signal à concentration nulle de l'analyte. La formule de la  $LoD$  est donnée par l'équation suivante [188] :

$$LoD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad (Eq. 1.11)$$

Avec  $\sigma$  la variance du bruit du système et  $S$  la sensibilité.

Grâce aux performances modernes des composants optiques dans le MIR, plusieurs résultats de transduction sont publiés avec des limites de détection à des niveaux de concentration à l'état de traces et d'ultra-traces [81]. Ces mesures de transduction ont été réalisées avec des guides d'onde issus des différentes plateformes déjà mentionnées précédemment dans ce manuscrit.

Les fuites des réservoirs de stockage des carburants dans les océans depuis des paquebots, dans les eaux souterraines depuis les usines et des raffineries sont une importante source de pollution BTEX, dont les lettres sont l'abréviation des termes Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène dans l'environnement. Plusieurs communautés scientifiques comptent sur les efforts fournis dans le développement des capteurs optiques intégrés pour sonder ces polluants dans des phases liquides. Ces capteurs trouvent également des applications dans d'autres domaines tels que le médical, la sécurité et le contrôle de qualité des produits. L'intérêt est également présent pour les analytes à l'état gazeux.

Motivés par la surveillance de la qualité de l'air et la détection de fuites dans les sites industriels, plusieurs groupes de recherche ont rapporté des travaux sur des capteurs optiques intégrés avec des mesures de concentration de gaz polluants. La fin de ce chapitre présente l'état de l'art des capteurs intégrés MIR pour divers analytes à l'état liquide ou gazeux.

#### a) Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)

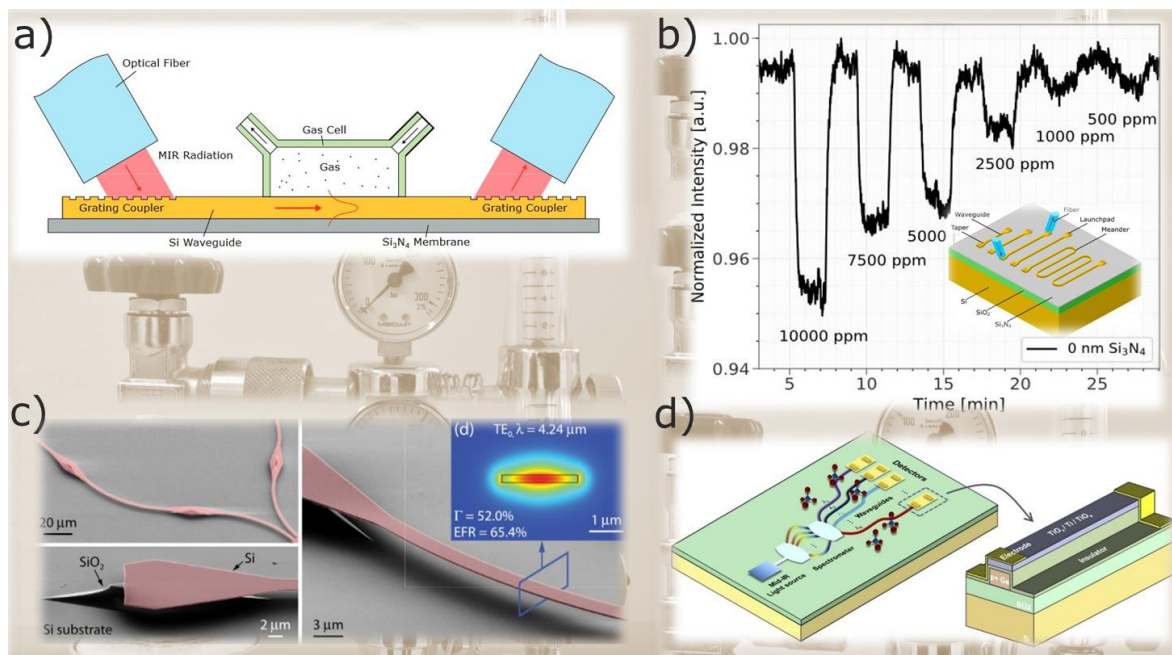
En 2016, la détection du CO<sub>2</sub> est démontrée avec un guide d'onde ridge en Si déposé sur une membrane en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig. 1.21a). Un MIRcat est utilisé comme source laser entre 3,94 μm et 4,35 μm et un détecteur MCT (Vigo Systems, PVI-2TE-6) avec refroidissement thermoélectrique. Une cellule fluïdique réalisée en impression 3D avec un polymère acrylate est utilisée pour assurer une longueur d'interaction lumière matière de 6 mm. Le pic d'absorption est mesuré à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  avec 5 % (50000 ppm) comme concentration minimale [189]. Deux ans plus tard, le même groupe a amélioré leur plateforme en étudiant l'influence de la couche de SiN sur la valeur de pertes de propagation. Ranacher et al. [65] ont démontré que la valeur minimale des pertes de propagation de 3,98 dB/cm est obtenue dans la configuration dans laquelle le guide Si est directement déposé sur la silice, sans la fine couche de SiN. La longueur d'interaction du guide d'onde est de 2 cm avec 14 % à 16 % comme valeur du facteur du champ évanescent  $\eta$ . Avec ce capteur, la limite de détection du CO<sub>2</sub> obtenue est ramenée à 500 ppm à  $\lambda = 4,26 \mu\text{m}$  (Fig. 1.21b).

En 2020, un guide d'onde en silicium partiellement suspendu sur des îlots coniques de SiO<sub>2</sub> est étudié pour la détection du CO<sub>2</sub> (Fig. 1.21c). Un QCL (MLQD4232, Thorlabs) est utilisé comme source laser



qui émet à  $\lambda = 4,24 \mu\text{m}$  en polarisation TE. La détection du signal à la sortie du guide s'est faite avec une caméra MIR (*A6700sc, FLIR*) équipée d'un détecteur InSb refroidi. La puce est déposée dans une cellule pour le contrôle du gaz. L'azote ( $\text{N}_2$ ) est utilisé pour diluer les concentrations de  $\text{CO}_2$  et pour purger la cellule. Les auteurs ont rapporté un facteur du champ évanescent  $\eta$  de 44 %, une longueur d'interaction de 3,2 mm et des pertes de propagations de 3dB/cm. La concentration minimale mesurée est de 1000 ppm [75].

Récemment, un guide d'onde slot en germanium dopé ( $p^+$ ) est déposé sur une couche de  $\text{SiO}_2$ . Pour optimiser le schéma du capteur intégré, une couche de  $\text{TiO}_x/\text{Ti}/\text{TiO}_x$  sur isolant est déposée sur le guide de germanium (*Fig. 1.21d*). Cette dernière possède des propriétés d'un bolomètre. La partie détection est ainsi au même niveau d'intégration sur la puce. La longueur d'interaction du guide d'onde calculée est de 1,404 cm, avec 56,69 % pour le facteur du champ évanescent  $\eta$  et les pertes de propagations sont de 3 dB/cm. La limite de détection rapportée lors de la transduction du  $\text{CO}_2$  est de 3,25 ppm autour de  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  [190].



**Fig. 1.21 :** Schéma à partir des publications sur la transduction du  $\text{CO}_2$  : a) Schéma de la puce avec un guide d'onde en Si déposé sur une membrane  $\text{SiN}_4$  et une cellule fluidique en acrylate [189], b) Schéma de la plateforme utilisée pour la transduction du  $\text{CO}_2$  [65], c) Images en fausses couleurs au microscope électronique à balayage du guide d'onde partiellement suspendu en Si avec quatre mesures de concentration de  $\text{CO}_2$  dans de l'azote. Les pertes de propagation sont également tracées entre les purges[75], d) Schéma de la plateforme développée pour la détection de gaz entièrement intégrée à base de germanium sur isolant avec à droite le design de bolomètre basé sur un guide d'onde avec une tricoche  $\text{TiO}_x/\text{Ti}/\text{TiO}_x$  comme matériau bolométrique pour la détection de gaz sur puce [190].

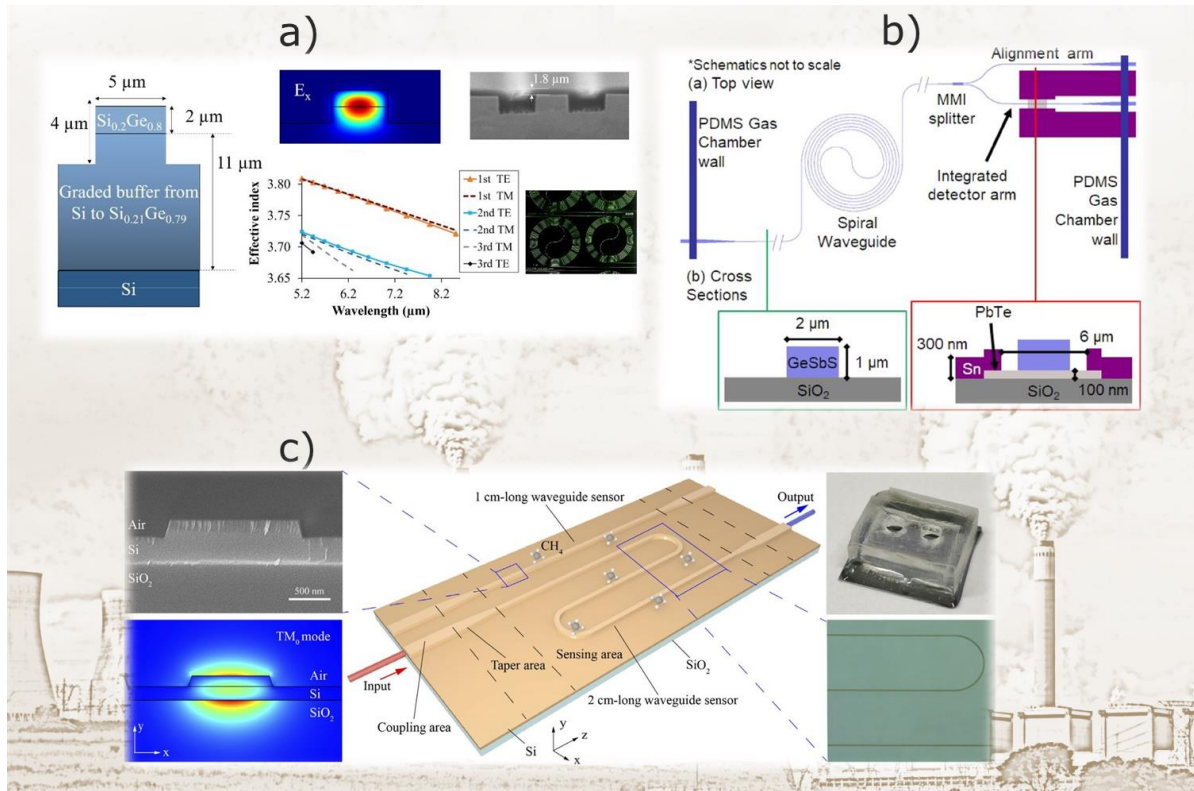
## b) Méthane ( $\text{CH}_4$ )

Dans le but de préparer la transduction du méthane, *Liu et al.* [191] ont étudié un guide d'onde  $\text{Si}_{0,21}\text{Ge}_{0,79}$  sur une couche en gradient de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Ces guides d'onde sont fabriqués en spirale avec des longueurs qui varient de 0,6 à 8,3 cm afin de mesurer les pertes de propagation (*Fig. 1.22a*). En utilisant un photodétecteur *DSS-MCT14 020L*, des valeurs de pertes entre 2 et 3 dB/cm sont relevées sur une plage de longueur d'onde de  $5,5 \mu\text{m}$  à  $8,5 \mu\text{m}$ . L'absorption par onde évanescente est démontrée avec une résine photosensible *S1818* dont les propriétés de transmission optiques ont été caractérisées séparément par une méthode d'illumination de surface sur un simple substrat de Si. Les valeurs de pertes

sont recalculées cette fois-ci après une enduction avec de la résine. La comparaison avec les valeurs de transmission normalisées déjà déterminées précédemment par l'illumination de surface ont permis d'estimer la valeur du facteur du champ évanescent à  $\lambda = 6,25 \mu\text{m}$  qui est de 0,17 %. Pour préparer une éventuelle transduction du méthane, les auteurs ont calculé à partir de leurs données une *LoD* de 366 ppm avec 2 dB/cm comme pertes de propagation, 0,17 % comme facteur du champ évanescent et en utilisant une distance d'interaction  $L = 2,17 \text{ cm}$ .

En 2019, un guide d'onde en verres de chalcogénure ( $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ ) sur une couche de confinement en  $\text{SiO}_2$  est rapporté (Fig. 1.22b). L'étude est réalisée à  $\lambda = 3,31 \mu\text{m}$  qui correspond à un pic d'absorption du  $\text{CH}_4$ . Un facteur du champ évanescent de 12,5 % a été trouvé par des simulations numériques. Une cellule en polydiméthylsiloxane (PDMS) est utilisée pour contrôler l'interaction lumière-matière qui se déroule sur une longueur de 5 mm. Pour réduire l'absorption parasite des parois de la cellule microfluidique, des tapers sont utilisés pour élargir les guides d'onde jusqu'à  $15 \mu\text{m}$  à l'endroit du contact avec les parois. Un MMI (*multi-mode interferometer*) est utilisé pour l'alignement du montage optique grâce à un premier bras et pour la réalisation de la détection avec le second bras. Pour assurer la partie détection, une couche photoconductrice PbTe est déposée sous le guide d'onde au niveau du bras de détection. Un laser accordable (*Firefly IR*) modulé avec un chopper et un détecteur InSb refroidi à l'azote liquide sont utilisés. Les différentes concentrations du  $\text{CH}_4$  ont été réalisées en le mélangeant avec de l'azote. La ligne de base est également obtenue en purgeant l'azote pendant 30 secondes. Les valeurs de pertes de propagation relevées sont de 8 dB/cm. La limite de détection du méthane est de 10000 ppm. Selon les auteurs, cette valeur peut être ramenée à 330 ppm après une optimisation de leur système notamment en utilisant un détecteur en espace libre InAsSb (*PDA10PT, Thorlabs*) et en réduisant les pertes de propagation [192].

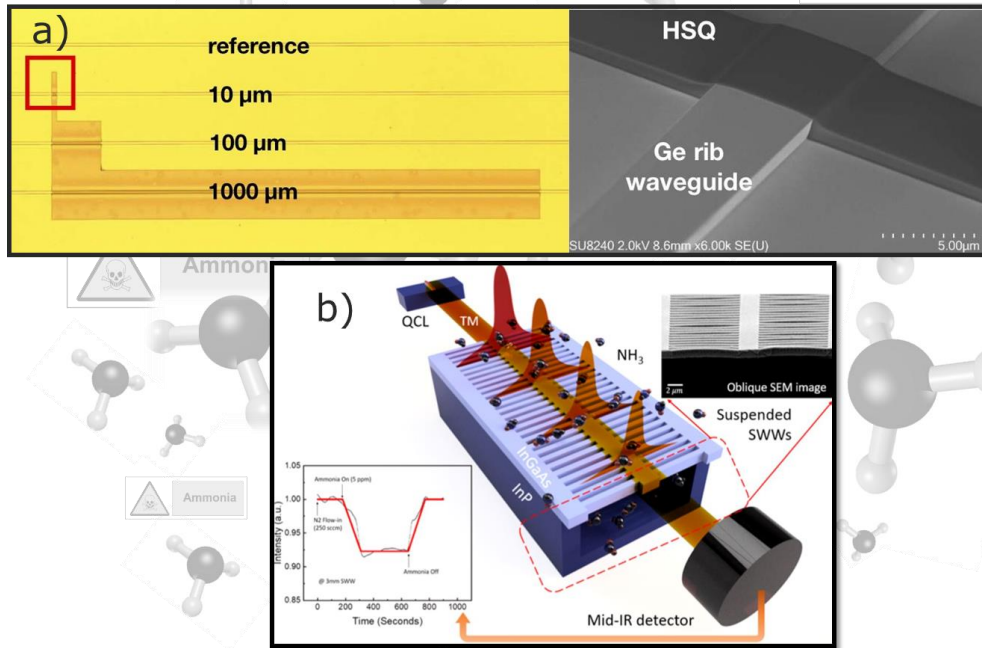
Récemment, *Zhao et al.* [193] ont présenté un capteur de méthane à guide d'onde en silicium sur isolant (Fig. 1.22c) à  $\lambda = 3,291 \mu\text{m}$ , basé sur deux schémas de fonctionnement : la spectroscopie d'absorption directe (*DAS*) et la spectroscopie de modulation de longueur d'onde (*WMS*). La source laser utilisée est un ICL (*Nanoplus*) qui émet à  $\lambda = 3,291 \mu\text{m}$ . Le signal parcourt les structures guidantes et finit par arriver sur un détecteur MCT. Avec une longueur d'interaction de 2 cm, des pertes de propagations de 0,71 dB/cm et un facteur du champ évanescent de 23 %, une *LoD* de 115 ppm est atteinte par *DAS* et 78 ppm par *WMS* pour un temps de mesure 0,2 s. Une cellule PDMS est également utilisée pour l'interaction avec le  $\text{CH}_4$ , avec un filtre de Kalman afin de filtrer les bruits et améliorer la précision des données obtenues.



**Fig. 1.22 :** Schéma de quelques exemples de capteurs  $\text{CH}_4$ : a) Coupe transversale du guide d'onde en SiGe de  $5\mu\text{m}$  de largeur. Les guides sont fabriqués en spirale pour optimiser l'interaction du mode optique avec l'analyte par onde évanescente [191]. b) Schéma de la plateforme utilisée comme capteur qui comporte des guides d'onde en verres de chalcogénure en spirale comme zone de transduction et un détecteur PbTe intégré sous le guide d'onde [192]. c) Schéma d'une puce capteur à guide d'onde en SOI, avec une partie transducteur (un guide droit de 1 cm et un guide avec des courbures de 2 cm) avec des entrées et sorties en taper. Le mode sondé est le mode TM. Une cellule à gaz est utilisée [193].

### c) Ammoniac

Griskeviciute et al. [194] ont rapporté un guide d'onde ruban en Ge déposé sur du Si. Une calibration est effectuée en mesurant le spectre d'absorption d'une résine en Hydrogène Silsesquioxane (HSQ) avec le guide d'onde et avec un spectromètre FTIR de 8 à  $12,4\mu\text{m}$ . Pour bien définir la longueur d'interaction, une enduction de la résine est effectuée sur les guides, pour ensuite définir différentes largeurs par photolithographie (Fig. 1.23a). À chaque fois, la partie non exposée est enlevée avec une solution d'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAH). Le facteur du champ évanescent à  $\lambda = 9,4\mu\text{m}$  est calculé à partir des résultats d'absorption obtenus pour les différentes largeurs de HSQ appliquée sur les guides d'onde. Pour un guide d'onde de  $3\mu\text{m}$  de largeur, le facteur de champs évanescent est entre 1,758 et 2,25 %. Les auteurs estiment une  $LoD$  de 400 ppb pour la transduction de l'ammoniac à  $\lambda = 9,545\mu\text{m}$  avec un guide d'onde avec des pertes autour de 1 dB/cm, un facteur de champs évanescent autour de 1,2 %, une longueur d'interaction de  $520\mu\text{m}$ , un détecteur avec une puissance équivalente au bruit (NEP) de  $4 \cdot 10^{-9} \text{ W Hz}^{-0,5}$ , une source de 50 mW et 100 ms de temps d'intégration avec SNR de 3. Yoo et al. [74] ont rapporté 2 guides d'onde suspendus entre un laser QCL (QD6500CM1, Thorlabs) et un détecteur MCT (KMPCP14-1-J1, Kolmar Technologies). Le premier guide est à cristaux photoniques (HPCW : Holey Photonic Crystal Waveguide) de 1 mm de longueur, 12 % de facteur de champ évanescent et 39,1 dB/cm de pertes de propagation. Le second est un guide d'onde sub-longueur d'onde (SWW : subwavelength waveguide) illustrée sur la figure 1.23b. Il possède 3 mm de longueur, avec 10 % de facteur de champs évanescent et des pertes de propagations de 4,1 dB/cm. La  $LoD$  obtenue pour les deux guides d'onde est de 5 ppm.

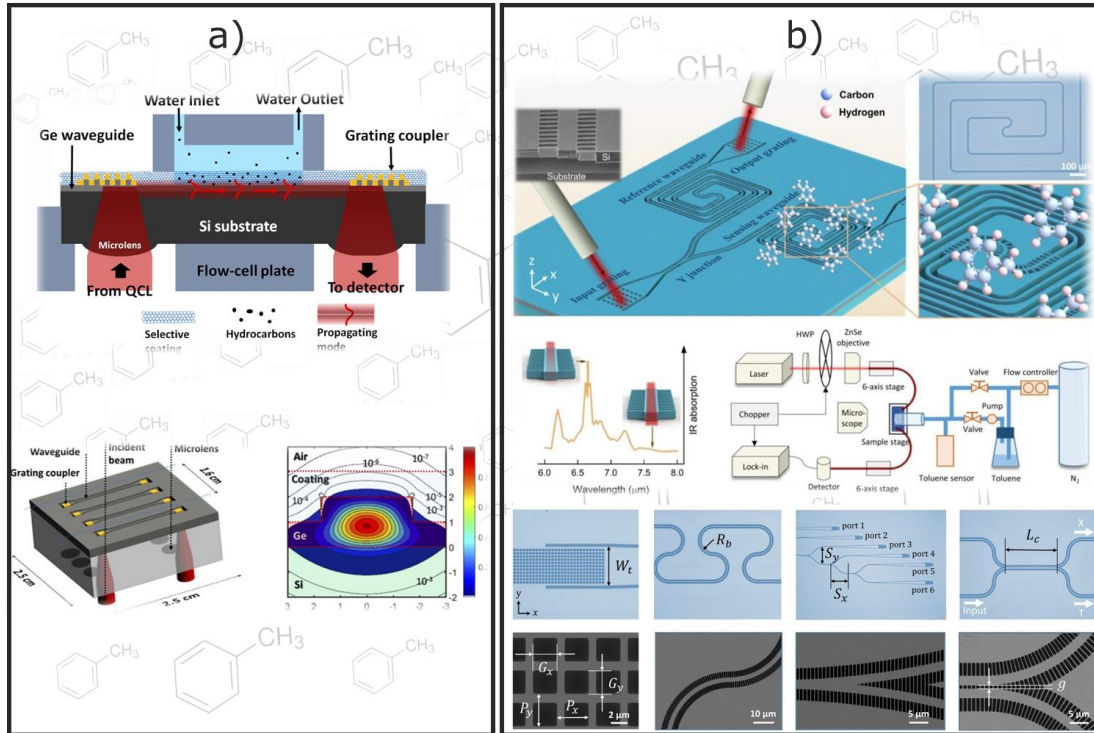


**Fig. 1.23 :** a) Guides d'ondes ruban en Ge-on-Si, avec différentes longueurs de revêtements HSQ avec cliché MEB d'un guide d'ondes ruban en Ge-on-Si traversé par une section de 10 μm de HSQ [194], b) schéma et cliché MEB d'un guide d'onde sub-longueur d'onde [74].

#### d) Toluène

Entrer en contact avec le toluène en le respirant ou en l'ingérant peut entraîner des effets dangereux pour la santé. La gravité de ces effets dépend de la quantité de la substance. Un capteur optique intégré est un moyen prometteur pour lutter contre les expositions aux produits toxiques. *Benítez et al.* [195] ont rapporté une plateforme GOS pour la transduction du toluène, avec un guide d'onde ruban en Ge de 2 μm d'épaisseur déposé sur du silicium (*Fig. 1.24a*). Un revêtement en Silicium poreux de 1 μm est déposé sur le Ge avec une porosité de 50 % (taille des pores égale à 3,7 nm) avec 1,1 % comme facteur de champ évanescent et 3,6 dB/cm comme pertes de propagation au niveau du revêtement SiP. Les structures guidantes possédaient 16 mm de longueur. Des microlentilles intégrées et des coupleurs en réseau (*grating couplers*) sont utilisés pour le couplage entre la source laser (*MOEMS EC-QCL*) et le guide en Ge et puis entre le Ge et le détecteur MCT. Sur la plage de mesure à  $\lambda = 6,7 - 7,45 \mu\text{m}$ , des pertes de propagation inférieures à 5 dB/cm sont relevées. Pour la transduction, une cellule fluïdique combinée à un tube inoxydable et une pompe péristaltique (débit 1 mL/min) sont utilisées. Des solutions de toluène dans de l'eau sont étudiées autour du pic d'absorption à  $\lambda = 6,686 \mu\text{m}$ . Une *LoD* de 7 ppm est rapportée.

Récemment, *Liu et al.* [196] ont rapporté un guide d'onde suspendu de 1,5 μm en Si de 28,4 mm de long (*Fig. 1.24b*). Les guides sont réalisés en spirale pour la zone de transduction. Un QCL est utilisé comme source laser et un MCT refroidi à l'azote liquide come détecteur. Différentes concentrations du Toluène ont été sondées à  $\lambda = 6,65 \mu\text{m}$ , elles étaient préparées en rajoutant de l'azote. Une *LoD* de 75 ppm est relevée avec une longueur d'interaction de 6,9 mm, des pertes de propagation autour de 4.3 dB/cm et un facteur de confinement de 24,3 %. La performance de plusieurs composants intégrés développés pour ce capteur tel que des coupleurs en réseau, une jonction Y, des coupleurs directionnels est ainsi démontrée.



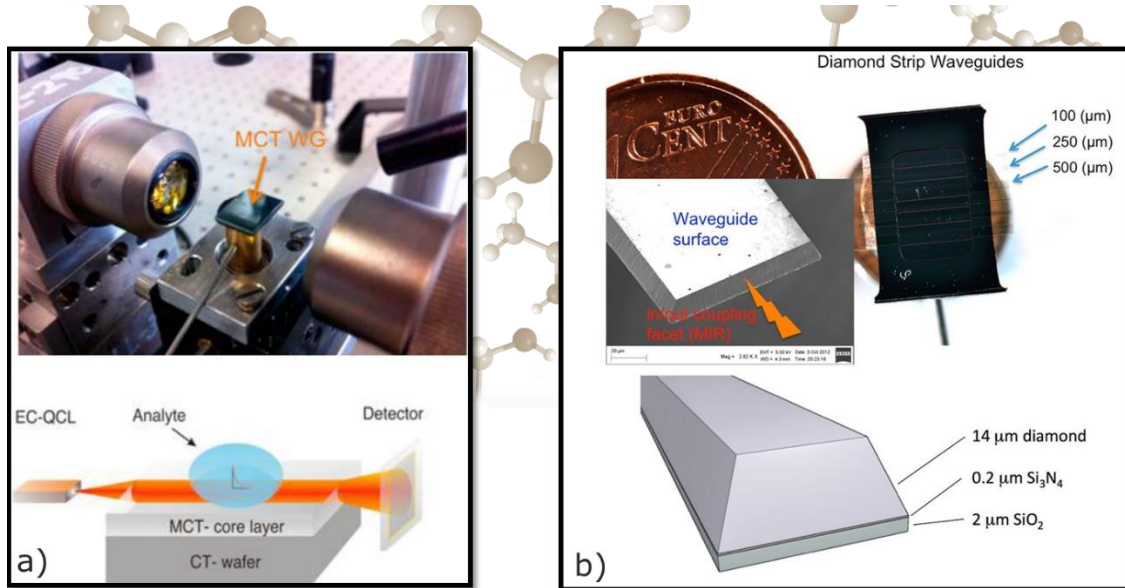
**Fig. 1.24 :** Travaux réalisés en optique intégrée pour le développement de capteur de Toluène : a) Schéma d'un capteur à base de guide d'onde en GOS avec un revêtement en Silicium poreux. La source laser est couplée dans les structures guidantes à l'aide de microlentilles et des coupleurs en réseau [195]. b) Illustration d'un capteur à base de guides d'onde en silicium suspendus en spirale, avec des coupleurs en réseau, des tapers, une jonction Y [196].

### e) Acétone

En 2013, Wang *et al.* [34] ont rapporté un guide d'onde ridge en MCT fabriqué par épitaxie par faisceau moléculaire (MBE) et déposé sur du CdZnTe (*Fig. 1.25 a*). Le test de transduction est effectué sur de l'acétone dilué dans de l'isopropanol. Un QCL est réglé à  $\lambda = 5,8 \mu\text{m}$ . Une fois sorti du guide, le signal arrive sur un détecteur MCT (*Kolmar Technologies*) refroidi à l'azote liquide. Des gouttelettes de  $0,2 \mu\text{L}$  de différentes concentrations d'acétone sont déposées à la surface des guides sur une longueur d'interaction de 3 mm. Une *LoD* de 1 nL (3920 ppm) est démontrée. Les auteurs ont utilisé le critère  $3\sigma$  pour calculer une nouvelle *LoD* de 90 pL (352 ppm). Le même groupe a démontré un an plus tard, une seconde transduction de l'acétone avec cette fois ci une dilution dans de l'oxyde de deutérium ( $\text{D}_2\text{O}$ ). Le guide d'onde utilisé est en diamant pour la même longueur d'onde (*Fig. 1.25b*). Les gouttelettes déposées sur la surface du guide d'onde sont de  $5 \mu\text{L}$  de volume avec une longueur d'interaction de 3 mm. Une *LoD* de 200 pL (31 ppm) est relevée. Cette valeur est ramenée à 18 pL (2,82 ppm) avec le critère de  $3\sigma$  [42].

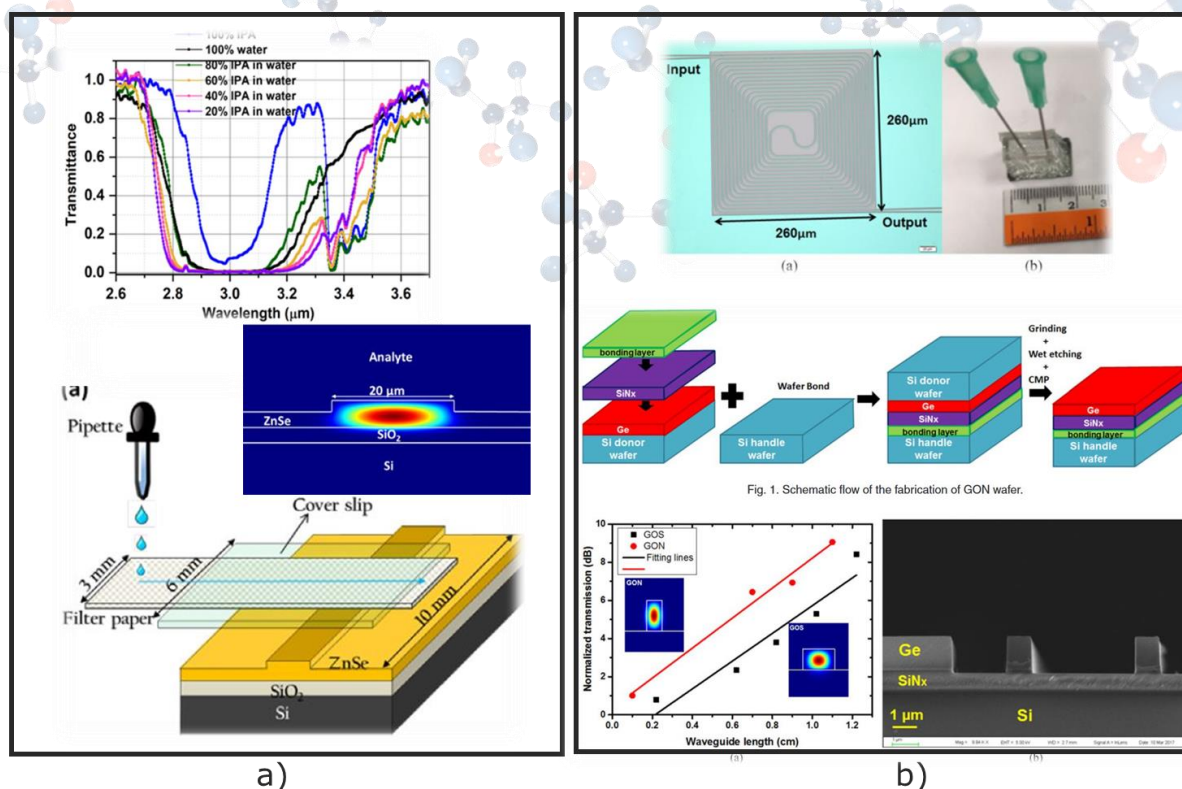
f) Isopropanol

En 2018, *Mittal et al.* [197] ont déposé un guide ruban en verres de chalcogénure (ZnSe) de 20  $\mu\text{m}$  de largeur sur une couche de silice (*Fig. 1.26 a*). Un laser accordable OPO (*M-Squared*) est utilisé pour envoyer du signal de 2,6  $\mu\text{m}$  à 3,7  $\mu\text{m}$  sur le guide d'onde via une fibre. Le signal à la sortie du guide est dirigé vers un MCT refroidi à l'azote liquide. Pour contrôler la longueur d'interaction entre la



*Fig. 1.25 : Preuve de concept de capteurs optiques intégrés avec de l'acétone comme analyte : a) configuration expérimentale du capteur avec un guide d'onde MCT sur une platine de translation [34]. b) guides d'onde en diamant qui constituent une zone de transduction d'un capteur en optique intégrée MIR [42].*

solution analyte et le guide d'onde, du papier-filtre est posé en contact avec le guide. Une lamelle de microscope est ensuite appliquée sur le dessus. Verser des gouttelettes de la solution sur le papier filtre la laisse s'étaler sur la lamelle de microscope sur 6 mm. Cette valeur correspond à la longueur d'interaction entre la solution analyte et le guide d'onde. Parmi les concentrations mesurées, celle avec 20 % en isopropanol dans l'eau est la plus petite concentration rapportée. La même année, *Wei Li et al.* [150] ont fabriqué des guides d'onde en spirale avec deux plateformes GOS et GON (*Fig. 1.26b*) avec un procédé classique pour le GOS et un procédé de collage (bonding) pour le guide GON. Ces guides possèdent respectivement des valeurs de pertes de 7,28 et 7,86 dB/cm. Des simulations numériques sont menées pour calculer les facteurs de champ évanescents : 12,8 % pour le guide GON et 4,4 % pour le GOS à  $\lambda = 3,73 \mu\text{m}$ . L'analyte choisi pour la démonstration du capteur est l'isopropanol qui possède un pic d'absorption à  $\lambda = 3,73 \mu\text{m}$ . Le solvant sélectionné est l'acétone pour sa transparence quasi-totale autour de cette longueur d'onde. La longueur totale du guide spiral est 4,02 mm, cette longueur correspond à la longueur d'interaction entre le mode guidé et les molécules analytes. Une source laser QCL (*Daylight Solutions*), une cellule fluide en PDMS et un photodétecteur InSb (*Horiba*) sont utilisés pour les tests de transduction. Les limites de détection de 5 %v et de 16 %v sont rapportées pour les guides GON et GOS respectivement. Un autre pic d'absorption de l'isopropanol à 3,77  $\mu\text{m}$  est étudié par *Yanli Gi et al.* [198] grâce à une cellule fluide et un guide d'onde ruban en Si de 500 nm d'épaisseur sur 2  $\mu\text{m}$  de SiO<sub>2</sub>, une *LoD* de 3 % de volume est obtenue en utilisant l'eau comme solvant.



**Fig. 1.26 :** Schéma de capteurs utilisés pour la transduction de l’isopropanol. (a) Spectres de transmission mesurés du capteur à base de guide d’onde en ZnSe sur puce avec une zone d’interaction lumière – analyte contenant un papier filtre et une lamelle de microscope [197]. (b) Schéma et cliché MEB des deux plateformes utilisées (GON et GOS) comme capteur qui comporte des guides d’onde en germanium en spirale comme zone de transduction [150].

### g) Éléments bioorganiques

Un guide d’onde en piédestal avec 2 μm d’épaisseur en SiN est obtenu sur de la silice (Fig. 1.27 a). La couche SiN est déposée en LPCVD. Une fibre en verre fluoré injecte un signal dans le guide d’onde à partir d’une source laser accordable ( $\lambda = 2,4$  à  $3,8$  μm). Le guide d’onde SiN possède 8 mm de longueur et des pertes de 2,1 dB/cm à  $\lambda = 3,5 - 3,7$  μm. Le signal à la sortie des guides est envoyé sur une caméra InSb à l’aide d’une lentille en BaF<sub>2</sub> (fluorure de baryum) avec des temps d’intégration de 10 s. Les tests de transduction sont effectués avec, à chaque fois, un dépôt de 0,5 mL de solution sur le guide d’onde pour la détection du glucose. La limite de détection obtenue est de 150 mg/dL (1500 ppm) [199].

En 2017, un capteur prototype portable à base d’un guide d’onde GaAs/AlGaAs a permis de classer les échantillons de maïs et de blé contaminés par le déoxynivalénol (une toxine synthétisée par des champignons microscopiques) à des concentrations inférieures à 1250 μg /kg, et des arachides contaminées par une autre toxine (l’aflatoxine B1) à des concentrations inférieures à 8 μg/kg. Ces limites correspondent aux normes fixées par l’EU [200].

Par ailleurs, en 2005, des pics d’absorption d’amide dans des cristaux d’urée sont mesurés à  $\lambda = 6,06$  μm après l’évaporation du solvant (méthanol) et la précipitation des cristaux d’urée sur les structures guidantes. La limite de détection est de 80,7 μg pour 0,32 mg d’urée [201].

Un guide d'onde en diamant de 8mm, illustré sur la *figure 1.27b* est utilisé pour l'analyse de trois protéines différentes : La BSA (*Albumine de sérum bovin*), la myoglobine et la  $\gamma$ -globuline avec des pics d'absorption respectivement à 6,056  $\mu\text{m}$ , 6,042  $\mu\text{m}$  et 6,101  $\mu\text{m}$ . Les guides sont déposés sur un empilement de 200 nm de  $\text{SiN}_x$  et de 2  $\mu\text{m}$  de  $\text{SiO}_2$ . Un QCL accordable (*Daylight Solution*) et un détecteur MCT (*Kolmar Technologies*) refroidi à l'azote liquide sont utilisés pour l'analyse. Des concentrations de protéines sont préparées avec des dilutions dans des solutions tampons PBS (*phosphate-buffered saline*). Des volumes de 5  $\mu\text{L}$  avec 10 mg/mL sont déposés sur le guide d'onde à chaque mesure pour chaque protéine. Le rinçage entre les mesures est fait avec du SDS (*laurylsulfate de sodium*), de l'eau distillée et de l'acétone. Pour comparer, les mesures sont également réalisées avec un spectromètre Vertex 70 FTIR (*Bruker Optik*) avec des volumes de 20  $\mu\text{L}$  à des concentrations de 0,5 mg/mL [202].

En 2019, *Mittal et al.* [203] ont rapporté une plateforme GOS avec laquelle des détections de faibles concentrations de la BSA dans du PBS sont démontrées. Pour la première fois, les trois pics d'absorption correspondant aux amides I, II et III sont observés sur une plateforme optique intégrée. Les guides d'onde fabriqués en Ge possèdent 3  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Leur transparence de 5,3 à 12,9  $\mu\text{m}$  a été vérifiée expérimentalement en utilisant un QCL (*Block Engineering Inc*) et une caméra IR (*Xenics-Gobi 640*). Pour confirmer la calibration du capteur en longueur d'onde et en absorption, le spectre d'absorption de l'eau déionisée est mesuré (en remplaçant la caméra IR par un détecteur MCT) avec la plateforme et comparé avec celui de la littérature. Pour la transduction, un papier-filtre de 3 mm de largeur met en contact la solution analyte avec le guide d'onde, définissant ainsi la longueur d'interaction. Le spectre d'absorption mesuré de la BSA montre les 3 pics d'absorption des amides I, II et III à 6,079  $\mu\text{m}$ , 6,472  $\mu\text{m}$  et entre 7,407 et 8,333  $\mu\text{m}$  respectivement (*Fig. 1.27 c*). Ensuite pour limiter les contraintes liées à l'évaporation, un film thermoplastique est appliqué sur le papier-filtre lors de la transduction avec différentes concentrations de la BSA. La *LoD* relevée est de 0,1 mg/mL.

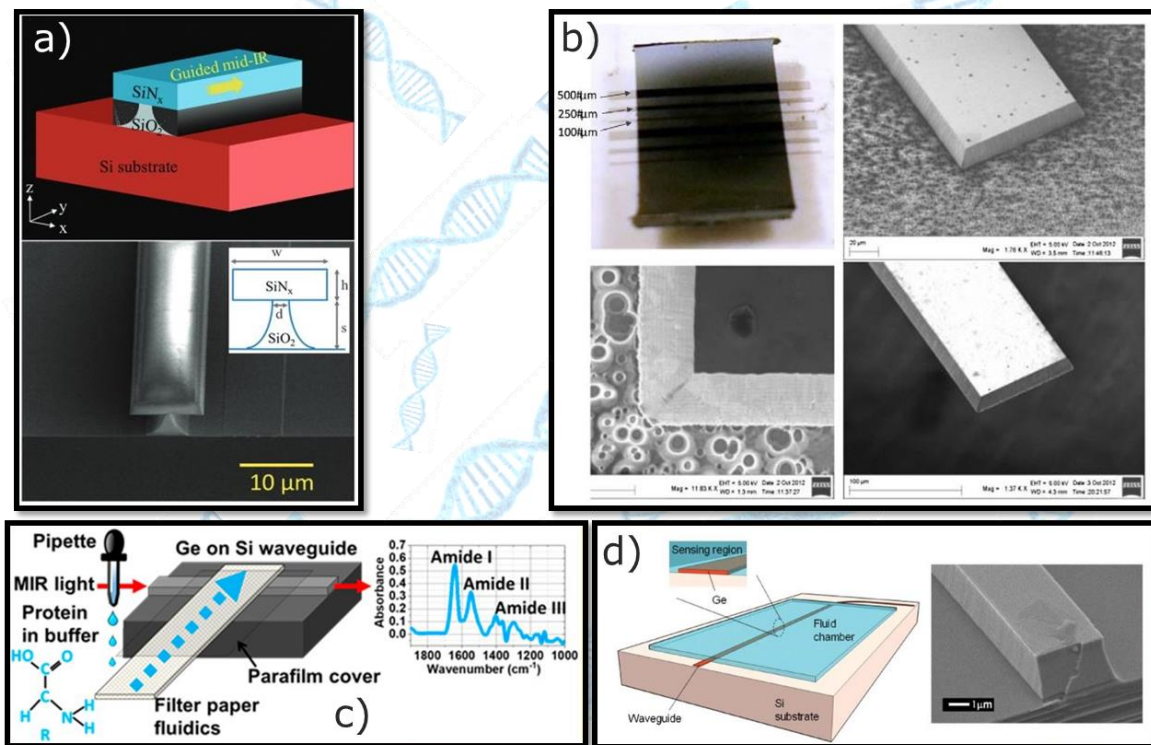


Fig. 1.27 : Capteurs optiques intégrés MIR utilisés pour la mesure de concentrations de différentes substances bioorganiques (a) glucose [199], (b) et (c) protéines [202] [203], (d) cocaïne [204].



En 2012, *Chang et al.* [204] avaient rapporté une puce composée d'un guide d'onde ridge en Ge illustré sur la *figure 1.27d*. Le guide a été déposé sur un substrat de Si, sur lequel une cellule fluïdique en PDMS a été montée avec des dimensions de 1 mm × 7 mm × 50 µm. Un QCL et un MCT sont utilisés pour le couplage et l'analyse du signal lumineux à  $\lambda = 5,8 \mu\text{m}$ . Différentes concentrations de cocaïne diluée dans du PCE (tétrachloroéthylène) sont préparées pour réaliser des tests de transduction avec la plateforme GOS. Le débit dans la cellule fluïdique est fixé à 50 µL/min. Une *LoD* de 100 ppm (100 µg/mL) est relevée.

Un an plus tard, le même groupe a publié une transduction de la cocaïne dans de la salive. Pour un débit de 20 µL/min et une *LoD* de 200 ppm (200 µg/ml) sont rapportés [205]. Une publication ultérieure du même groupe a rapporté une *LoD* de 10 ppm (10 µg/ml) de la cocaïne dans du PCE. Les auteurs estiment ramener la *LoD* à 20 ppb (20 ng/mL) en optimisant la fluïdique du capteur [206].

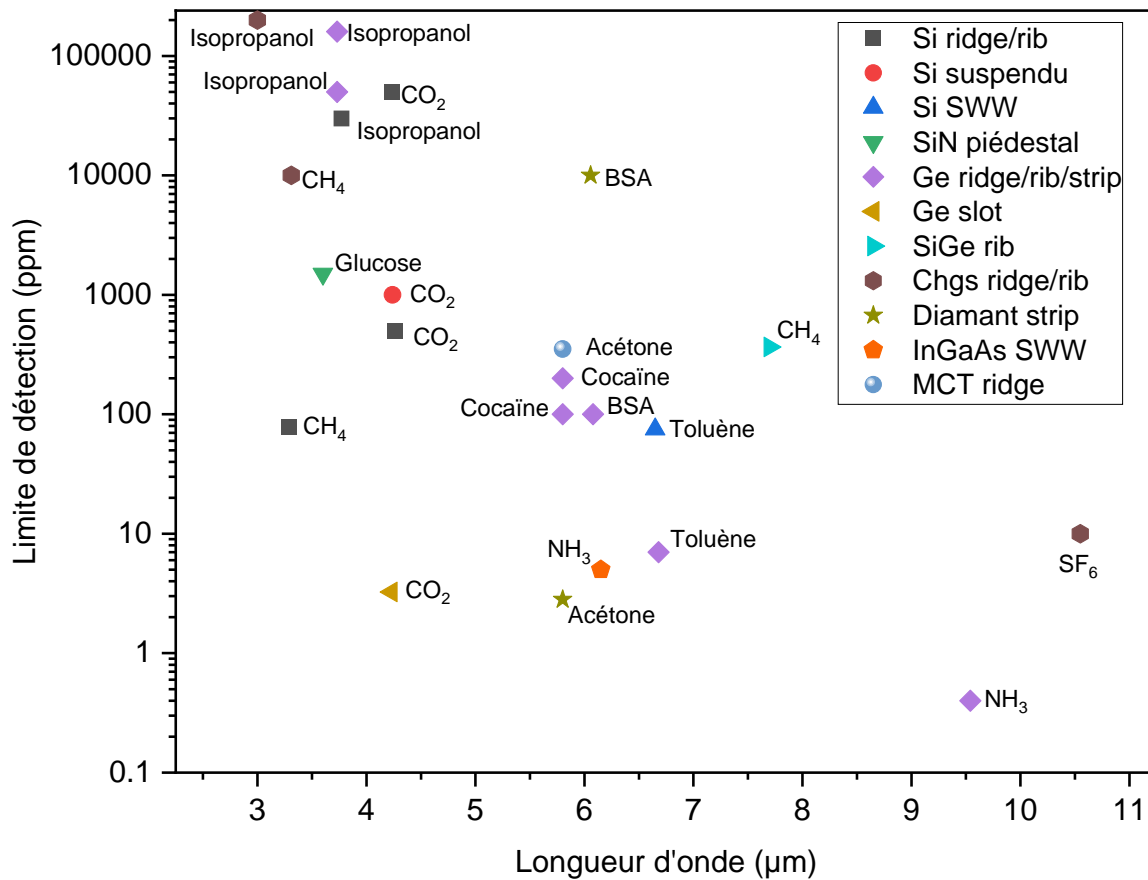


Fig. 1.28 : Résumé des *LoD* selon l'état de l'art des matériaux et de leurs structures en optique intégrée

Diverses méthodes de transduction en optique intégrée ont été rapportées pour différents analytes, tant en phase gazeuse que liquide. La *figure 1.28* et le *tableau 1.2* résument l'état de l'art des tests de transduction obtenus avec des plateformes optiques intégrées dans le MIR, classées selon les substances utilisées comme analytes. Ces capteurs exploitent la détection par onde évanescente avec des guides d'onde tels que les rubans ou par détection de volume avec des guides d'onde tels que les slots. La majorité des plateformes sont utilisées pour des transductions à des longueurs d'onde inférieures à 7 µm. Seules quelques plateformes telles que Ge, SiGe et ChGs ont été utilisées au-delà de cette longueur d'onde. Le *tableau 1.2* présente également les paramètres de transduction des différentes mesures tels que la longueur d'interaction, le facteur de confinement externe et les pertes de propagation. Toutefois, les limites de détection ne sont pas toujours indiquées. Dans certains cas, nous avons utilisé par défaut

la plus petite concentration mesurée. Certaines études démontrent la capacité des transducteurs à détecter des concentrations à l'état d'ultra-traces. Comme ces limites de détection dépendent également de la stabilité des sources laser et des détecteurs utilisés, il est préférable de prendre comme critère de comparaison entre deux transducteurs le couple « perte de propagation  $\alpha$  et facteur de confinement externe  $\Gamma$  ».

Source	Détecteur	Analyte	$\lambda(\mu\text{m})$	Structure guidante	Couche cladding	Longueur d'interaction (cm)	$\Gamma$ (%)	$\alpha$ (dB/cm)	LoD (ppm)*	Réf
QCL (MIRcat)	MCT (PVI-2TE-6)	CO <sub>2</sub>	4,23	Si ridge	Membrane SiN	0,6	-	-	50000	[189]
QCL (MIRcat)	MCT (PVI-2TE-6)	CO <sub>2</sub>	4,26	Si ridge	SiN sur SiO <sub>2</sub>	2	14 - 16	3,98	500	[65]
QCL (MLQD4232)	InSb et Caméra MIR (A6700sc)	CO <sub>2</sub>	4,24	Si partiellement suspendu	Air	0,32	44	3	1000	[75]
-	TiO <sub>2</sub> /Ti/TiO <sub>x</sub> bolometer	CO <sub>2</sub>	4,23	Ge ( <i>p</i> <sup>+</sup> ) Slot	SiO <sub>2</sub>	1,404	56,69	3	3,25	[190]
-	MCT DSS-MCT14 020L	CH <sub>4</sub>	7,7	Si <sub>0,21</sub> Ge <sub>0,79</sub>	Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub>	2,17	0,17	2 - 3	366	[191]
Titane : saphir Firefly IR	InSb	CH <sub>4</sub>	3,31	Ge <sub>23</sub> Sb <sub>7</sub> S <sub>70</sub>	SiO <sub>2</sub>	0,5	12,5	8	10000	[192]
ISL Nanoplus	MCT	CH <sub>4</sub>	3,29	Si	SiO <sub>2</sub>	2	23	0,71	78	[193]
QCL	MCT	NH <sub>3</sub>	9,54	Ge	Si	0,052	1,2	1	0,4	[194]
QCL	QCD	NH <sub>3</sub>	6,15	InGaAs (SWW)	InP	0,3	10	4,1	5	[74]
MOEMS EC-QCL	MCT	Toluène	6,68	Ge	Si	0,16	1,1	5	7	[195]
QCL	MCT	Toluène	6,65	Si	Air	0,69	24,3	4,3	75	[196]
QCL	MCT	Acétone	5,8	MCT	CdZnTe	0,3	-	-	352	[34]
QCL	MCT	Acétone	5,8	Diamant	SiN	0,3	-	-	2,82	[42]
OPO (M-Squared)	MCT	Isopropanol	2,6 - 3,7	ZnSe	Si	0,6	-	-	200000	[197]
QCL	InSb	Isopropanol	3,73	Ge	Si	0,402	4,4	7,28	160000	[150]
QCL	InSb	Isopropanol	3,73	Ge	SiN	0,402	12,8	7,86	50000	[150]
-	-	Isopropanol	3,77	Si	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	30000	[198]
-	InSb	Glucose	3,5 - 3,7	SiN piédestal	SiO <sub>2</sub>	-	-	2,1	1500	[199]
QCL	MCT	BSA myoglobine $\gamma$ -globuline	6,056 6,042 6,101 6,079	Diamant strip	SiN	-	-	-	10000	[202]
QCL	MCT	BSA	6,472 7,407- 8,333	Ge	Si	0,3	-	-	100	[203]
QCL	MCT	Cocaïne	5,8	Ge	Si	-	-	-	100	[204]
QCL	MCT	Cocaïne	5,8	Ge	Si	-	-	-	200	[206]
QCL	Photo-conducteur	SF <sub>6</sub>	10,55	ChGs	ChGs	-	-	-	10	[207]

**Tab. 1.2 :** Résultat de transduction dans le MIR avec des plateformes optique intégrée. (\*) Dans les cas où la LoD n'est pas indiquée dans un article, la plus petite concentration mesurée est rapportée par défaut.

## 1.5 Conclusion

La plage de longueurs d'onde du moyen infrarouge (2 - 20  $\mu\text{m}$ ) présente un potentiel énorme pour la détection en raison de la présence de bandes d'absorption de plusieurs molécules. L'identification et la quantification de ces molécules sont des besoins cruciaux dans divers domaines tels que la surveillance de l'environnement, la détection précoce de maladies et la défense. Par conséquent, le développement de capteurs dans cette plage de longueurs d'onde est en plein essor. Bien que certains dispositifs existent déjà, leur déploiement sur site est entravé par leur encombrement et leur coût élevé. L'utilisation de circuits optiques intégrés pour fabriquer des capteurs compacts est donc pertinente pour permettre des mesures *in situ* précises, sensibles et à haute résolution et/ou dans des environnements difficiles.

L'utilisation de circuits optiques intégrés en tant que capteurs présente divers avantages tels que le coût de fabrication, la compacité des boîtiers et leur temps de réponse. Néanmoins, ces circuits doivent être fabriqués à partir de matériaux transparents dans le MIR. Plusieurs plateformes optiques intégrées ont déjà montré leur potentiel pour le développement de capteurs modernes. Les verres de chalcogénure présentent un potentiel important pour la conception de ces circuits avec une large gamme de transparence (2 - 25  $\mu\text{m}$ ). Pour accroître la sensibilité et optimiser l'interaction entre le mode optique et les analytes, le silicium poreux semble intéressant pour réaliser des détections de volume. Pour optimiser la transduction, il convient de travailler sur le couple "Facteur de confinement et pertes de propagation". Une meilleure sensibilité de la détection sera atteinte en maximisant les facteurs de confinement et en minimisant les pertes de propagation.

L'objectif est d'atteindre des limites de détection inférieures à celles fixées par les normes environnementales internationales. Pour ce faire, un travail de technologie en salle blanche est mené pour fabriquer les circuits en optique intégrée. De plus, une instrumentation est développée pour la caractérisation de ces circuits. Ces deux aspects sont abordés en détail dans les sections suivantes de ce manuscrit.

# Chapitre 2 : CONCEPTION DES STRUCTURES GUIDANTES ET BANC DE CARACTÉRISATIONS OPTIQUES DANS LE MOYEN INFRAROUGE

2.1	DESIGN DES CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES.....	38
2.1.1	Choix des longueurs d'onde de travail .....	38
2.1.2	Simulation de la propagation des guides d'onde .....	40
2.1.3	Cartographie des indices effectifs et des champs évanescents .....	40
2.2	DESCRIPTION DU MASQUE DE PHOTOLITHOGRAPHIE .....	42
2.2.1	Mesure des pertes de propagation .....	42
2.2.2	Optimisation du couplage de la lumière par l'utilisation de taper .....	43
2.2.3	Ancien masque .....	46
2.3	BANC DE CARACTERISATION MIR.....	46
2.3.1	Éléments du Banc de Caractérisation MIR .....	46
2.3.1.1	Source de lumière.....	46
2.3.1.2	Fibre Optique MIR .....	47
2.3.1.3	Détecteurs .....	47
2.3.2	Montage du banc .....	49
2.3.3	Stabilité et répétabilité du banc de caractérisation .....	52
2.3.3.1	Mode pulsé.....	52
2.3.3.2	Mode continu .....	52

## **2 Conception des structures guidantes et banc de caractérisations optiques dans le moyen infrarouge**

Ce chapitre présente, dans un premier temps l'outil utilisé pour la conception des circuits optiques intégrés qui sera utilisé pour les deux plateformes étudiées : verres de chalcogénure et silicium poreux. D'abord, le choix des longueurs d'onde de travail est effectué en fonction des molécules cibles qui seront utilisées pour la preuve de concept du futur capteur. Ensuite, ces longueurs d'onde sont utilisées dans le cadre des simulations (*FMM : Film Mode Matching*) dont l'objectif est de déterminer les dimensions des guides d'onde assurant une propagation monomode. Ces simulations sont principalement réalisées à l'aide du logiciel commercial *FIMMWAVE* de *Photon Design*. Une réflexion approfondie est également menée concernant la configuration des structures guidantes, visant à optimiser le confinement de la lumière et à réduire les pertes de couplage lors des caractérisations optiques. Dans le but d'anticiper l'étape de la photolithographie qui intervient lors de la fabrication des circuits, le dessin d'un masque en chrome est conçu à l'aide de *Matlab* et *Klayout*, en se basant sur les dimensions obtenues lors des simulations *FIMMWAVE*. Ces simulations dépendent des plateformes étudiées, elles sont détaillées dans les deux chapitres suivants consacrés successivement aux verres de chalcogénure puis au silicium poreux. Le masque est ensuite fabriqué, il est principalement destiné à mesurer les pertes de propagation en utilisant la méthode du cutback, qui est non destructive dans notre cas. De plus, il permet de varier la distance d'interaction entre la molécule sondée et le mode optique lors des preuves de concept de transduction.

Dans un deuxième temps, j'ai monté un banc optique spécifiquement conçu pour le moyen infrarouge afin de préparer la caractérisation optique des circuits optiques intégrés fabriqués. Compte tenu de la complexité et de l'exigence de précision associées à l'alignement dans le moyen infrarouge, en particulier en raison des limitations des caméras thermiques qui ne couvrent pas toujours l'intégralité de la gamme spectrale, un préalignement dans le proche infrarouge est effectué. Nous veillons à ce que les chemins optiques des deux sources, à savoir le MIR et  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ , soient confondus avant d'atteindre les guides d'onde puis le détecteur. Cela facilite la transition de la source NIR vers la source MIR, simplifiant ainsi la procédure d'alignement. Les différents composants du banc sont détaillés avec leurs caractéristiques dans le domaine du moyen infrarouge, de la source laser au détecteur. Le protocole d'alignement est présenté en amont de la mise en place complète du banc. La plage spectrale couverte par le banc de caractérisation s'étend de  $3,9$  à  $4,6 \mu\text{m}$ , puis de  $6,9$  à  $10,6 \mu\text{m}$ . De plus, une analyse approfondie de la stabilité et de la fiabilité du banc est entreprise au moyen de tests de répétabilité.

### **2.1 Design des circuits optiques intégrés**

#### **2.1.1 Choix des longueurs d'onde de travail**

L'objectif de ce travail est de développer un capteur de substances sous forme liquide ou gazeuse basé sur l'absorption des molécules à détecter dans le MIR. Afin de favoriser le succès des différentes étapes, de la simulation à la caractérisation en passant par la fabrication, il est essentiel de sélectionner des molécules cibles qui vont participer à la preuve de concept du futur capteur. Selon la gamme de longueur d'onde de la source laser disponible, notre choix s'est porté sur les longueurs d'onde autour de  $4 \mu\text{m}$  et de  $7 \mu\text{m}$ .

## Chapitre 2 - Conception des structures guidantes et banc de caractérisations optiques dans le moyen infrarouge

La première plage de longueurs d'onde vise à cibler principalement les pics d'absorption en phase gazeuse du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et du monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ). En effet, le  $\text{CO}_2$  présente un pic d'absorption double aux alentours de  $4,23 \mu\text{m}$  et  $4,28 \mu\text{m}$ , tandis que le  $\text{CO}$  présente une forte absorption à  $4,6 \mu\text{m}$ . Nous avons également pris en considération l'acétonitrile, qui est sous forme liquide et qui présente un pic d'absorption à  $4,44 \mu\text{m}$ . Les spectres d'absorption de ces molécules sont présentés dans la figure 2.1.

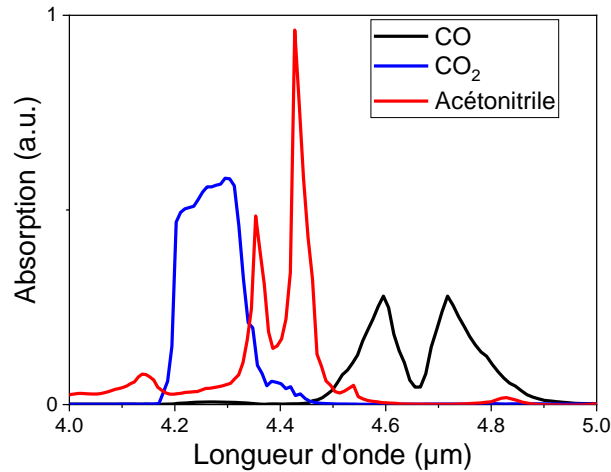


Fig. 2.2.1 : Spectres d'absorption du  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et de l'acétonitrile issus de la base de données NIST

La deuxième plage de longueur d'onde est ciblée pour la transduction des composés chimiques BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène et Xylène). Elle concerne également le méthane et le protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Les BTEX présentent des absorptions marquées entre  $6,6 \mu\text{m}$  et  $6,9 \mu\text{m}$  (Fig. 2.2a). Le méthane, quant à lui, présente plusieurs raies d'absorption entre  $7,3 \mu\text{m}$  et  $8 \mu\text{m}$ , tandis que le protoxyde d'azote affiche un pic double à  $7,68 \mu\text{m}$  et  $7,83 \mu\text{m}$ . Parmi les liquides facilement accessibles en tant qu'analytes, l'acide acétique présente un pic d'absorption à  $7,79 \mu\text{m}$ , tandis que l'isopropanol présente de multiples pics à  $6,82$ ,  $7,25$  et  $7,70 \mu\text{m}$ . La figure 2.2b illustre les spectres d'absorption de ces molécules.

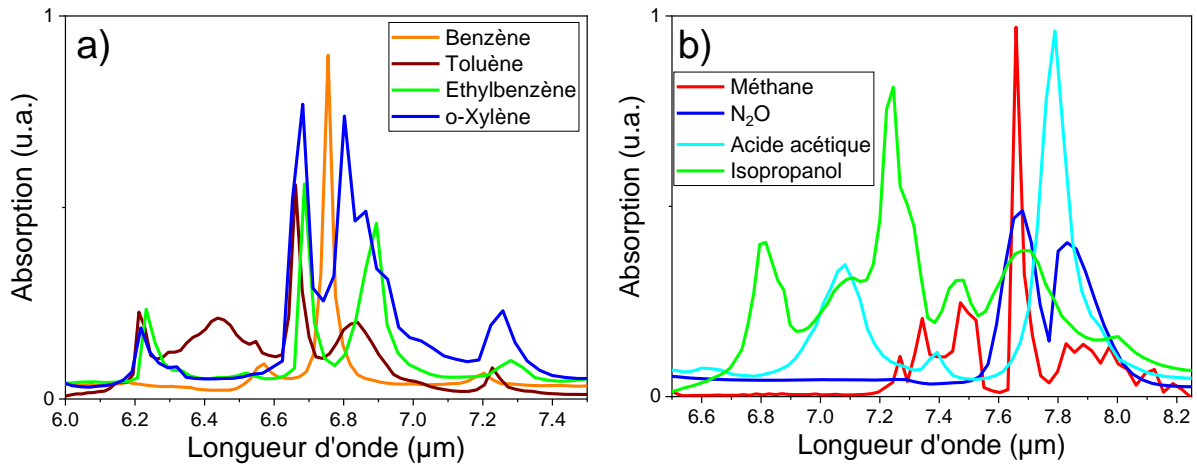


Fig. 2.2.2 : Spectres d'absorption obtenus à partir de la base de données NIST des molécules : a) BTEX, b) méthane, protoxyde d'azote, acide acétique et isopropanol.

Étant donné que le  $\text{CO}_2$  et l'isopropanol seront les principaux analytes lors de la caractérisation de la transduction (sujet abordé en détail dans le chapitre 5), nos simulations ont été optimisées pour une longueur d'onde de  $4,23 \mu\text{m}$ , pour le premier groupe de molécules, et de  $7,7 \mu\text{m}$  pour le second.

### 2.1.2 Simulation de la propagation des guides d'onde

La sensibilité optimale du transducteur en optique intégrée dépend principalement de la transparence dans la gamme de longueur d'onde étudiée du matériau utilisé mais également de l'interaction entre le mode optique guidé et les molécules de la substance qu'on cherche à détecter. Dans notre cas, l'interaction dépend de la plateforme utilisée : par onde évanescente pour les verres de chalcogénure, ou de volume pour le silicium poreux. Afin d'établir un mode guidé au sein des circuits optiques intégrés (figure 2.3), il est essentiel de disposer d'une couche de confinement et d'une couche guidante, où l'indice de réfraction  $n_1$  de la couche guidante est supérieur à celui de la couche de confinement  $n_2$ . L'objectif principal est d'obtenir une propagation monomode, c'est-à-dire que seuls les modes fondamentaux TE (*Transverse Électrique*) et TM (*Transverse Magnétique*) se propagent dans le guide d'onde, sans que ces modes ne s'échappent vers le substrat. Dans la littérature, il a toujours été recherché comment optimiser l'interaction entre le mode optique et les molécules sondées, principalement en modifiant la géométrie et la conception des guides d'onde [72,74,75]. Cependant, dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler avec des structures de type rigde pour le développement de nos circuits intégrés. Avant leur mise en forme, les facteurs de confinement externes  $\Gamma$  sont évalués à partir des indices effectifs  $n_{\text{eff}}$  obtenus numériquement, en explorant les dimensions du guide d'onde à l'aide d'un logiciel commercial (*FIMMWAVE*, *Photon Design*).

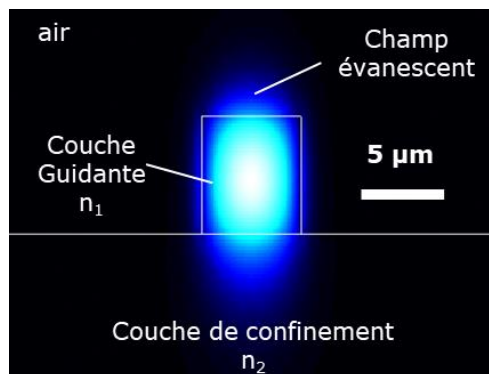


Fig. 2.3 : Exemple de résultat de simulation FMM du champ électromagnétique du mode fondamental  $TE_{00}$  pour un guide d'onde en verres de chalcogénure.

### 2.1.3 Cartographie des indices effectifs et des champs évanescents

Des cartographies qui explorent le facteur de confinement externe  $\Gamma$  (déjà traité en détail dans la section 1.3.1.2) sont simulées. Elles ont la largeur des guides d'onde comme abscisse, l'épaisseur comme ordonnée. Dans les deux chapitres suivants, nous rajoutons le facteur de confinement externe comme 3<sup>ème</sup> dimension. Ces cartographies contiennent également des informations sur les modes de propagation. Elles sont principalement réalisées afin de déterminer les dimensions des guides pour lesquelles la propagation est monomodale, c'est-à-dire que l'indice effectif  $n_{\text{eff}}$  se situe entre l'indice de la couche guidante  $n_{\text{guide}}$  et celui de la couche de confinement  $n_{\text{clad}}$ . Un code python a été développé pour piloter *FIMMWAVE* et réaliser des cartographies sur de large fenêtre de calcul avec une résolution de 50 nm. Des conditions de propagation monomodale et d'efficacité en termes de temps de calcul ont été traduites en lignes de code pour générer les diverses cartographies dont le schéma explicatif est sur la figure 2.4.

## Chapitre 2 - Conception des structures guidantes et banc de caractérisations optiques dans le moyen infrarouge

Les cartographies vont principalement nous orienter dans le choix des dimensions des guides d'onde pour déterminer les limites de la propagation monomode avec des valeurs de  $\Gamma$  pour chaque combinaison de largeur et de hauteur ( $w$ ,  $h$ ). Ces simulations montrent comment la largeur, la hauteur et la polarisation du guide d'ondes optique influencent les valeurs de  $\Gamma$  à une longueur d'onde donnée. Les indices de réfraction des différentes couches du guide d'onde, y compris les couches guidantes et de confinement, en plus du superstrat (dans ce cas, l'air) sont pris en compte. Nous verrons plus loin dans ce manuscrit que le couplage expérimental dans les guides d'onde est assuré avec une fibre. Étant donné que la polarisation du mode est influencée par la fibre [208], le mode couplé dans le guide d'onde peut être une composition aléatoire des deux modes fondamentaux TM et TE. Ceci doit être pris en compte lors de l'analyse des cartographies pour optimiser le bon fonctionnement du circuit optique à fabriquer.

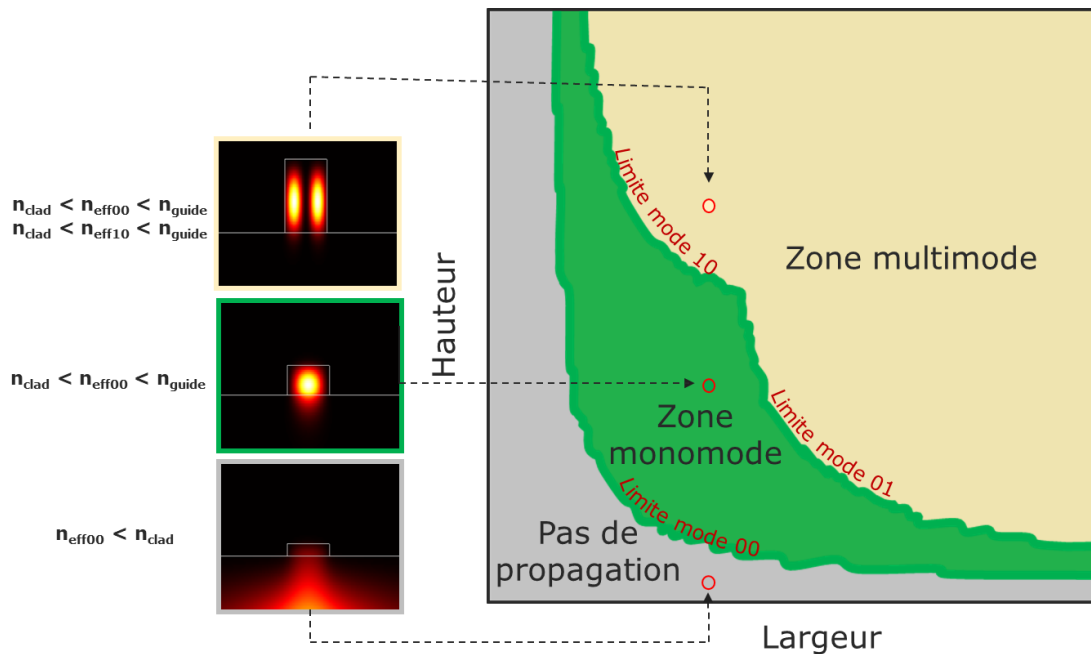


Fig. 2.4 : Schéma d'une cartographie représentant les types de propagation dans un guide d'onde.

Grâce aux cartographies, un compromis est trouvé entre la propagation monomode et l'efficacité de la fabrication en optant pour une forme rectangulaire horizontale (où la largeur est supérieure à l'épaisseur) pour les dimensions des guides d'ondes. Cette approche optimise la conception du circuit optique intégré tout en tenant compte des contraintes liées à la fabrication, notamment les durées des dépôts et la qualité des gravures des couches. Dans le processus de microfabrication en salle blanche, se placer à gauche de la courbe (Fig. 2.4), c'est-à-dire avoir une épaisseur plus grande que la largeur, implique un dépôt de plusieurs micromètres qui prend un temps considérable. Ensuite, il faudrait graver cette couche épaisse, ce qui prend également beaucoup de temps et pose des problèmes de stabilité mécanique par rapport aux structures ayant une largeur plus grande que l'épaisseur.

Étant donné que l'épaisseur du guide d'onde est déterminée lors du dépôt des couches (avec la pulvérisation cathodique dans le cas des ChGs), le choix de cette épaisseur est crucial. Parallèlement, la largeur du guide d'ondes est liée à la photolithographie. Le masque utilisé peut en contenir plusieurs, offrant ainsi un degré de liberté dans la conception. Cette combinaison de facteurs permet d'optimiser la conception du guide d'onde tout en prenant en compte les contraintes de fabrication et les options disponibles dans le processus de photolithographie.

Il est également important de noter que les extrémités des cartographies doivent être évitées. Cela s'explique par le fait que de petites incertitudes ou variations dans les dimensions du guide d'onde



placerait les guides dans une zone de non-propagation ou dans une zone multimode. Ainsi, pour garantir une propagation monomodale stable et prévisible, il est recommandé de maintenir les dimensions du guide d'onde à l'intérieur de la plage centrale identifiée dans les cartographies en favorisant les faibles épaisseurs pour des raisons technologiques.

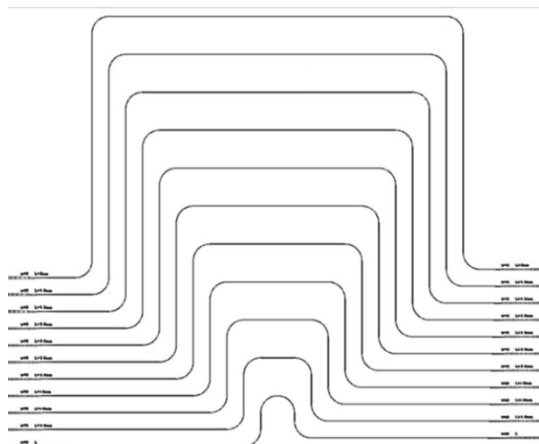
Nous allons voir dans la suite de ce manuscrit que ces cartographies seront réalisées dans les chapitres consacrés pour chaque plateforme : verres de chalcogénure et silicium poreux, avec les indices et aux longueurs d'onde de travail (4,23  $\mu\text{m}$  et 7,7  $\mu\text{m}$ ).

## 2.2 Description du masque de photolithographie

L'étape suivante consiste à appliquer un processus de photolithographie, au cours duquel des motifs dessinés sur un masque de photolithographie en chrome sont transférés sur les échantillons. Après avoir réalisé des cartographies et étudié l'amélioration du couplage avec des tapers, nous avons conçu ce masque principalement pour mesurer les pertes de propagation de manière non-destructive en utilisant une méthode équivalente à celle du cutback. De plus, le masque a été conçu pour varier la longueur d'interaction entre l'analyte et le mode guidé lors des tests de transduction.

### 2.2.1 Mesure des pertes de propagation

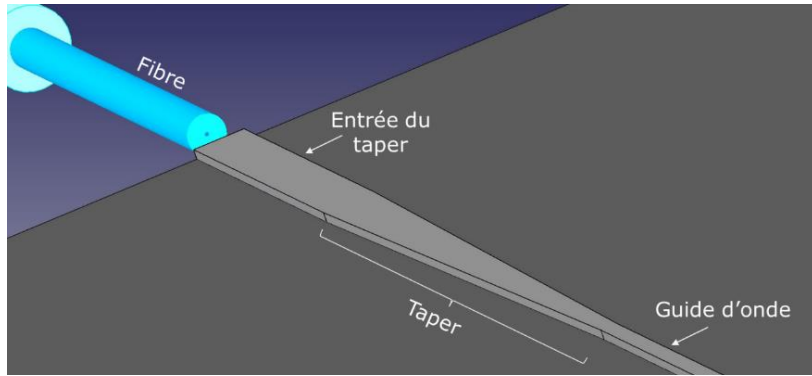
La méthode classique du cutback implique une réduction graduelle de la longueur de la structure guidante par des coupes successives. À chaque étape de cette réduction, la puissance de sortie est mesurée évaluant ainsi les pertes de propagation. Dans notre démarche visant à mesurer ces pertes, nous avons utilisé la méthode du cutback d'une manière non destructive. Pour chaque largeur fixée, 11 guides d'onde sont alignés de manière à former des boucles de telle sorte qu'ils présentent différentes longueurs, comme présenté dans la *figure 2.5*. Ces longueurs sont incrémentées de 0,5 mm, créant ainsi une série de guides s'étendant de L à L+5 mm (où L représente la longueur entre les deux facettes). L'acquisition des amplitudes des signaux émis par chaque guide d'onde permet d'extraire les valeurs des pertes de propagation. Afin de réduire au minimum le signal indésirable qui parviendrait au détecteur sans se propager par le guide, l'entrée de chaque guide est décalée de 100  $\mu\text{m}$  par rapport à sa sortie. Les rayons de courbure sont uniformes et égaux à 200  $\mu\text{m}$  pour toutes les structures, cette uniformité implique des atténuations identiques dues aux courbures pour tous les guides d'onde, assurant ainsi la fiabilité des caractérisation optiques. De plus, ces pertes de courbure sont suffisamment faibles pour ne pas induire une diminution notable du signal transmis, pour toutes les longueurs des guides étudiées [209].



*Fig. 2.5 : Disposition des guides d'onde sur le masque de photolithographie permettant de réaliser des mesures des pertes de propagation avec un cut-back non destructif.*

## 2.2.2 Optimisation du couplage de la lumière par l'utilisation de taper

La fibre optique ChGs utilisée pour coupler la lumière MIR dans les guides d'onde a un diamètre de cœur de 12  $\mu\text{m}$ . Cependant, les guides d'onde ont des largeurs variables, allant de 3  $\mu\text{m}$  à 12  $\mu\text{m}$ , en fonction de la longueur d'onde que l'on souhaite y coupler de manière monomode. Pour optimiser le couplage de la lumière entre la fibre optique et les guides d'onde, la section transversale du guide d'onde est fixée à une largeur optimale pour le couplage avec la fibre. Cette largeur est ensuite progressivement réduite sur une certaine longueur jusqu'à atteindre la valeur souhaitée, comme illustré dans la *figure 2.6*. Cet élément optique est communément appelé "guide effilé" ou "taper". De même, des tapers inversés sont placés à la sortie des guides d'onde. Nous avons choisi de travailler avec des tapers linéaires, car c'est la configuration la plus accessible avec notre technologie. De plus, leur efficacité a déjà été démontrée dans la littérature [205,206].



*Fig. 2.6 : Schéma du couplage de la fibre avec le guide d'onde en utilisant un taper*

La conception de ce taper a nécessité un certain nombre de simulations. Tout d'abord, la largeur d'entrée des tapers est fixée pour tous les guides, et elle dépend de la largeur du mode de la fibre avec laquelle le couplage est effectué. La première simulation consiste à calculer le recouvrement  $\eta$  entre le mode de la fibre et celui du guide d'onde [212].

$$\eta = \frac{\left( \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{Fibre}}(x,y) E_{\text{Guide}}(x,y) dx dy \right)^2}{\left( \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{Fibre}}(x,y)^2 dx dy \right) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} E_{\text{Guide}}(x,y)^2 dx dy} \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Avec  $E_{\text{Fibre}}$  et  $E_{\text{Guide}}$  les champs électrique associés aux modes optiques se propageant dans la fibre et le guide d'onde respectivement. En faisant l'approximation de profils gaussiens, le calcul de l'intégrale donne le résultat suivant :

$$\eta = \frac{4 (w_{\text{fibre}})^2 w_{\text{guide}_x} w_{\text{guide}_y}}{(w_{\text{fibre}}^2 + w_{\text{guide}_x}^2)(w_{\text{fibre}}^2 + w_{\text{guide}_y}^2)} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Avec  $w_{\text{fibre}}$  représentant la largeur à  $1/e^2$  de la gaussienne de la fibre (à la fois selon l'axe horizontal et vertical en raison de la symétrie du mode),  $w_{\text{guide}_x}$  et  $w_{\text{guide}_y}$  désignent respectivement les largeurs à  $1/e^2$  des gaussiennes du mode du guide d'onde le long des axes  $x$  et  $y$ .

Le diamètre du mode de la fibre  $w_{\text{fibre}}$  doit être calculé aux longueurs d'onde de travail pour bien mener la simulation. Nous avons utilisé l'équation 2.3 [213] pour le calcul de  $w_{\text{fibre}}$  :

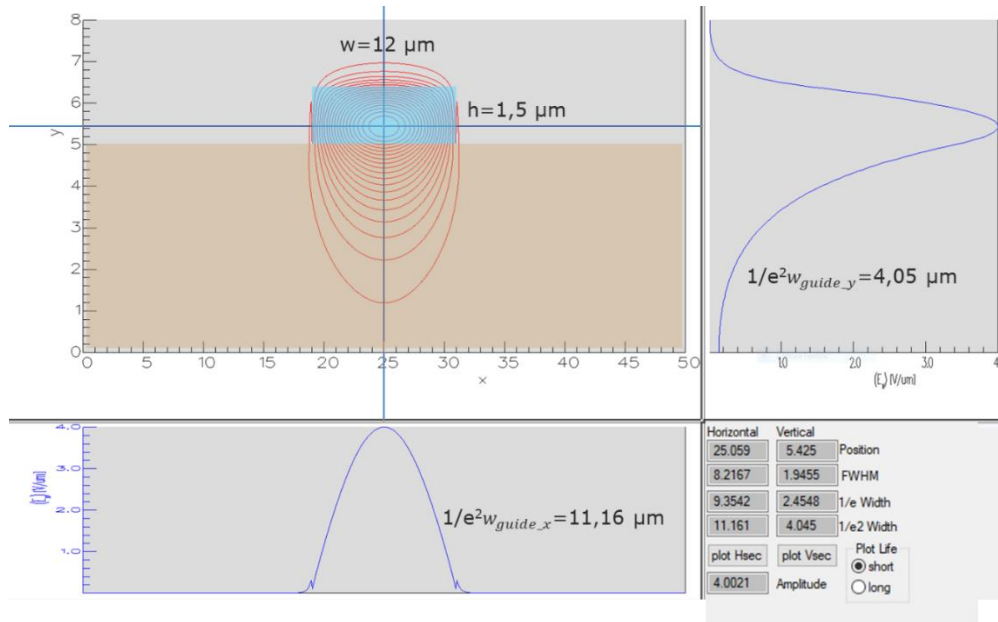
$$w_{\text{fibre}} = 2 r_{\text{cœur}} \left( 0,65 + \frac{1,619}{V^{1,5}} + \frac{2,879}{V^6} \right) \quad (\text{Eq. 2.3})$$

## Chapitre 2 - Conception des structures guidantes et banc de caractérisations optiques dans le moyen infrarouge

Où  $r_{coeur}$  est le rayon du cœur de la fibre,  $V$  est la fréquence normalisée et  $ON$  est l'ouverture numérique de la fibre. La fréquence normalisée  $V$  est liée au rayon du cœur et à l'ouverture numérique de la fibre par la relation suivante :

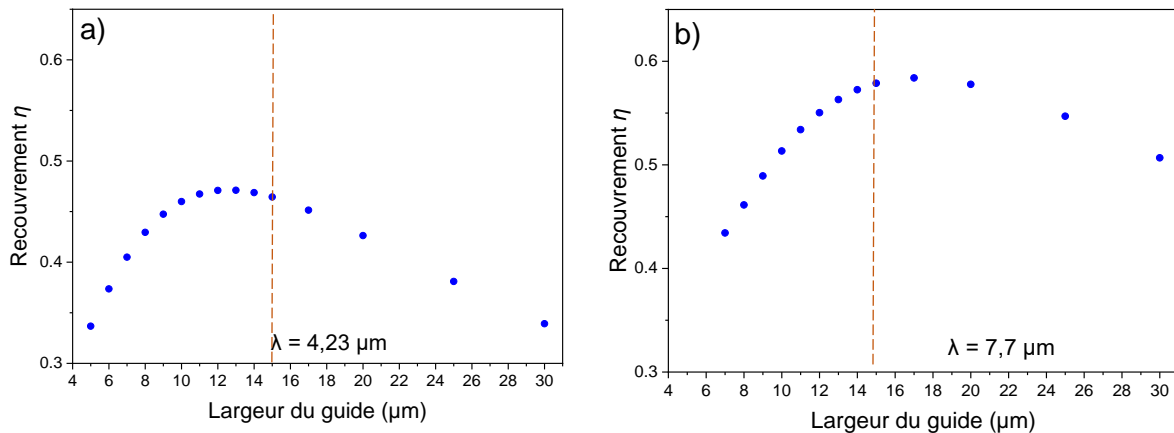
$$V = 2\pi \frac{ON r_{coeur}}{\lambda} \quad (Eq. 2.4)$$

Des valeurs de 10,1 et 13,6  $\mu\text{m}$  sont obtenues pour  $w_{fibre}$  à pour  $\lambda = 4,23$  et 7,7  $\mu\text{m}$  respectivement. La simulation présentée sur la *figure 2.7a* été réalisée pour différentes largeurs de guide. Les valeurs de largeur obtenues ont été utilisées pour calculer le recouvrement  $\eta$  de l'équation 2.2. L'objectif de ces simulations est de déterminer la largeur optimale de l'entrée pour le taper, afin d'optimiser le couplage



**Fig. 2.7 :** Simulation du contour du mode optique d'un guide d'onde de 12  $\mu\text{m}$  de largeur et 1,5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ .

de la lumière entre la fibre optique et le guide d'onde. Leurs résultats sont résumés dans la *figure 2.8*. Cette dernière montre que dans notre configuration, le couplage optimum est obtenu avec des guides d'onde de largeurs de 13  $\mu\text{m}$  et 17  $\mu\text{m}$ , respectivement à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ . Comme compromis, nous avons choisi de fixer la valeur de 15  $\mu\text{m}$  pour la largeur des entrées des tapers sur le masque de photolithographie.

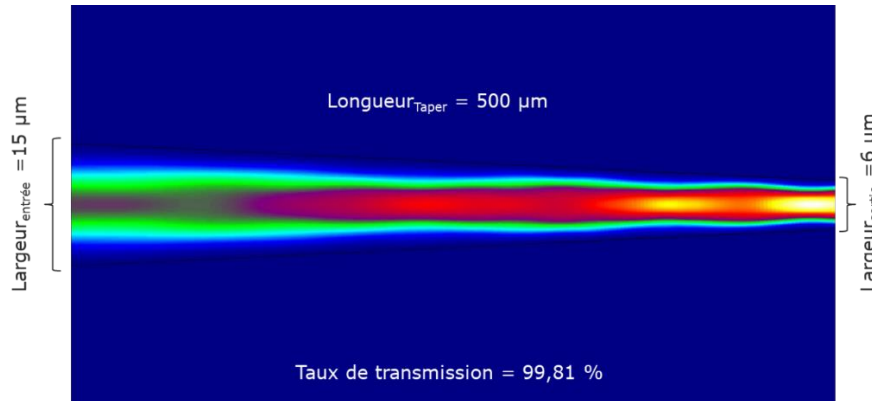


**Fig. 2.8 :** Étude de l'intégrale de recouvrement entre une fibre avec un diamètre de cœur de 12  $\mu\text{m}$  et un guide d'onde ChGs à largeur variable et une épaisseur de : a) 1,5  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  b) 2,5  $\mu\text{m}$  pour  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ .

Après avoir identifié la largeur d'entrée optimale du taper, notre prochaine étape consiste à déterminer la longueur des tapers sur laquelle un rétrécissement progressif de la largeur sera appliqué jusqu'à

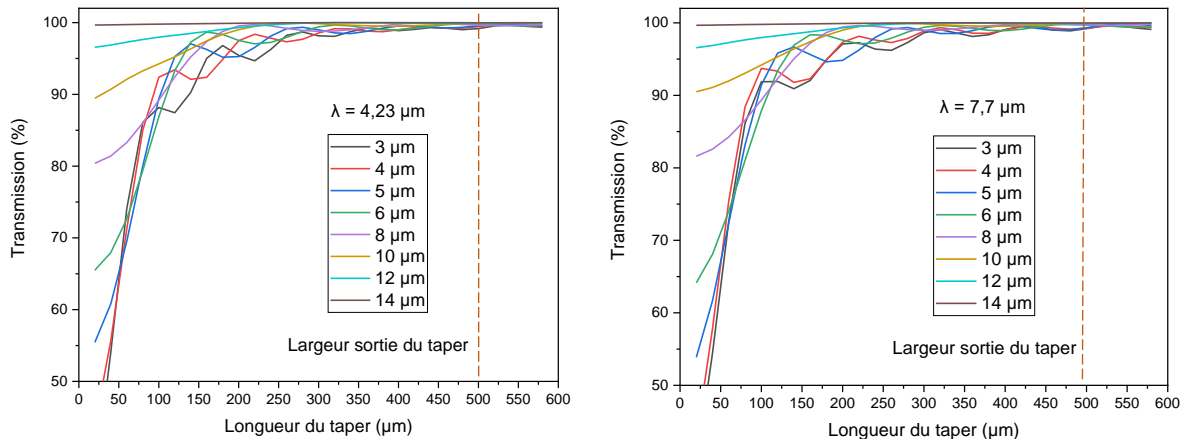
## Chapitre 2 - Conception des structures guidantes et banc de caractérisations optiques dans le moyen infrarouge

atteindre la largeur du guide souhaitée. Cette longueur doit être soigneusement choisie pour assurer une transition adiabatique, c'est-à-dire, minimiser les pertes d'énergie tout en garantissant un taux de transmission aussi proche que possible de 100%.



**Fig. 2.9 :** Simulation FIMMPROP, Photon Design de la transmission d'un taper de 500 µm de long avec une largeur d'entrée de 15 µm et une largeur de sortie de 6 µm à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ .

Nous avons mené des simulations au cours desquelles nous avons modifié la longueur du taper tout en maintenant une largeur d'entrée constante de 15 µm, tandis que la largeur de sortie a été ajustée pour s'aligner avec différents guides optiques que nous avons l'intention d'intégrer dans le masque de photolithographie : 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14 µm. Ces simulations sont effectuées pour les deux longueurs d'onde principales auxquelles nous prévoyons de faire fonctionner le futur capteur à 4,23 µm et 7,7 µm. La figure 2.9 illustre une simulation de la transmission d'un taper de 500 µm de longueur, avec une largeur d'entrée de 15 µm et une largeur de sortie de 5 µm, effectuée à une longueur d'onde de  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ .



**Fig. 2.10 :** Simulation FIMMPROP (Photon Design) de la transmission des tapers en fonction de leurs longueurs avec une largeur d'entrée fixe à 15 µm et pour différentes largeurs de sortie.

La figure 2.10 montre que la longueur des tapers pour laquelle la transmission est au-delà de 99% dépend de l'écart entre la largeur d'entrée et de sortie du taper. Plus cet écart est grand plus le rétrécissement doit se faire sur une longue distance. On constate également que, pour une même valeur de transmission, la longueur du taper à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  est légèrement plus courte que celle à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ .

En se basant sur ces simulations, nous avons choisi une longueur fixe de 500 µm pour tous les tapers des différents guides d'onde, et ce pour les deux plages de longueurs d'onde de travail. Cette valeur est utilisée pour la fabrication du masque de photolithographie.

### **2.2.3 Ancien masque**

Avant la réception du nouveau masque contenant les résultats des simulations obtenues pendant cette thèse, un précédent masque a été utilisé lors de la fabrication des guides d'onde. Ce précédent masque ne disposait pas de taper et le premier guide de chaque série était droit, ne prenant pas en compte les pertes de courbure présentes sur les autres guides de la série. De plus, l'entrée et la sortie des guides étaient alignées sur le même axe, ce qui engendrait du bruit parasite provenant directement de la source sans passer par les structures guidantes. Les longueurs des guides étaient augmentées de 1 mm puis de 2 mm, soit L, L+1, L+3, L+5, L+7, L+9, L+11, avec L la longueur de la clive. La variation totale des longueurs sur le nouveau masque est de 5 mm, contre 11 mm sur l'ancien masque. Cependant, pour les échantillons à faibles pertes de propagation, il sera judicieux d'utiliser l'ancien masque.

## **2.3 Banc de caractérisation MIR**

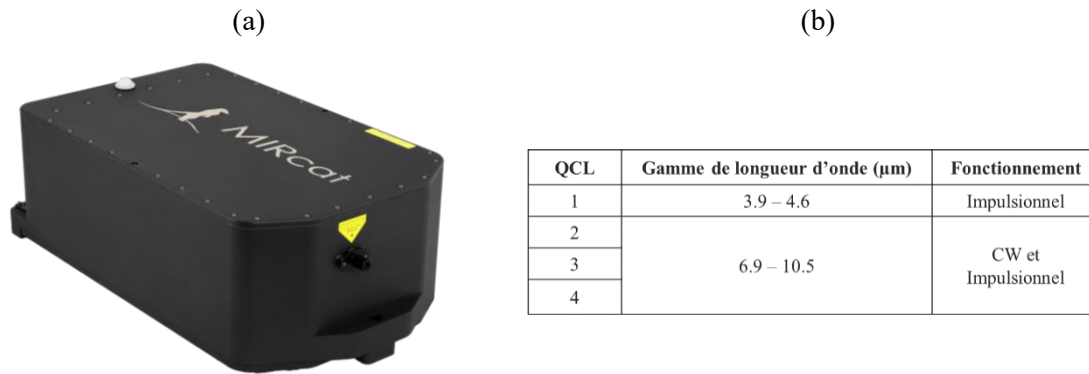
Le début de ce travail doctoral s'est marqué par le montage complet d'un banc de caractérisation spécialement conçu pour le domaine du moyen infrarouge. Ce banc a été assemblé dans le but principal de permettre la mesure des pertes de propagation des structures guidantes, ainsi que la réalisation de tests de transduction impliquant des substances à détecter. Le montage d'un tel banc de caractérisation optique pour le MIR nécessite une attention particulière en raison des exigences spécifiques de cette gamme de longueurs d'onde. Il est important de travailler avec des composants optiques et des détecteurs adaptés au MIR et de suivre les bonnes pratiques en matière d'alignement, de calibration et de sécurité.

### **2.3.1 Éléments du Banc de Caractérisation MIR**

Nous allons maintenant décrire les différents éléments qui composent le banc de caractérisation adapté au MIR, notamment la source de lumière, la fibre optique et le détecteur. Nous aborderons également les précautions et les difficultés rencontrées lors de l'utilisation de ce banc de caractérisation.

#### **2.3.1.1 Source de lumière**

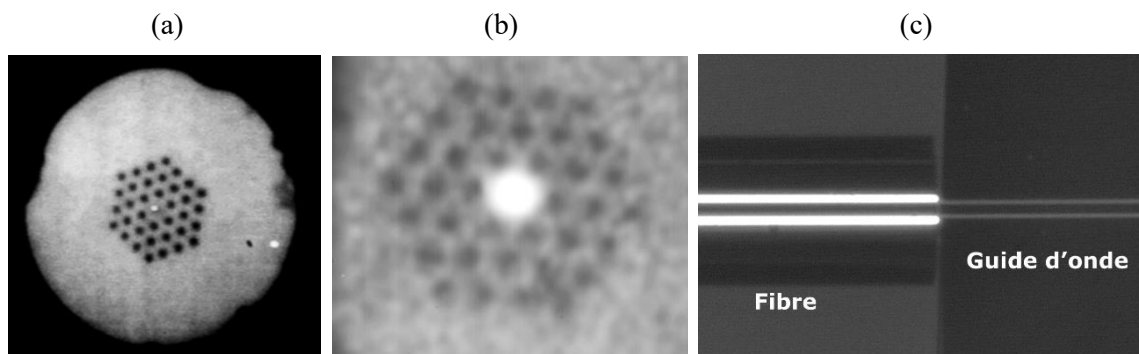
L'élément le plus important du banc est la source de lumière. L'Institut Foton possède un MIRcat de *Daylight Solutions* (Fig 2.11a), un laser accordable sur une large gamme de longueurs d'onde de 3,9 à 4,6  $\mu\text{m}$  et de 6,9 à 10,5  $\mu\text{m}$ , comme le montre le tableau de la *figure 2.11b*. Ce laser est équipé de 4 QCL, le QCL 1 fonctionne en mode pulsé, tandis que les autres QCL fonctionnent en mode pulsé et en continu. Le refroidissement en boucle fermée par eau est essentiel pour compenser la puissance thermique élevée générée lors de l'émission du laser. Ce système maintient la température du laser à 19 °C, garantissant ainsi son bon fonctionnement. Le pas d'accordabilité du laser est d'environ 1  $\text{cm}^{-1}$ . À la sortie du laser, le faisceau est collimaté avec une divergence inférieure à 4 mrad, et sa polarisation est verticale, perpendiculaire au plan de base du laser.



**Fig. 2.11 :** a) Photo de la source lumineuse du banc de caractérisation MIR. b) Plage de longueur d'onde couverte par la source laser

### 2.3.1.2 Fibre Optique MIR

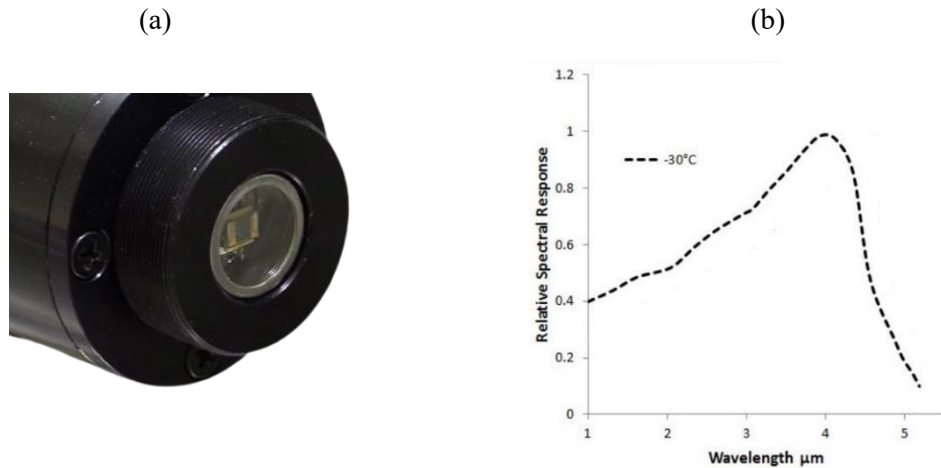
Le couplage dans les guides d'onde de la lumière issue du laser est effectué à l'aide d'une fibre optique microstructurée en verres de chalcogénure AsSe (Fig. 2.12a et b), fabriquée par SelenOptics. Cette fibre possède un cœur de 12  $\mu\text{m}$  et assure une propagation monomodale dans la plage de longueurs d'onde allant de 1,5  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$ . Ses pertes de propagation sont inférieures à 1 dB/m entre 5,5  $\mu\text{m}$  et 9,0  $\mu\text{m}$ . Cette fibre possède un pigtail FC/PC d'un côté et est dénudée et clivée de l'autre côté. Cette disposition permettra un couplage bout à bout avec le guide d'onde comme le montre la figure 2.12c. Il est important de noter que manipuler une fibre en chalcogénure nécessite des méthodes spécifiques et une attention particulière afin d'éviter tout risque de l'endommager. En effet, les fibres en verres de chalcogénure se distinguent par leur souplesse et leurs propriétés uniques par rapport aux fibres en verre de silice couramment utilisées dans les télécommunications. Elles présentent généralement une moindre dureté et une plus faible tolérance aux contraintes mécaniques, telle que la résistance à la traction qui est 10 fois plus importante pour les fibres en silice.



**Fig. 2.12 :** a) Photo en lumière visible prise au microscope de la fibre après une clive b) photo de la fibre avec une caméra NIR lors d'un couplage d'un signal à  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ . c) Vue du dessus du couplage bout à bout de la fibre et le guide d'onde

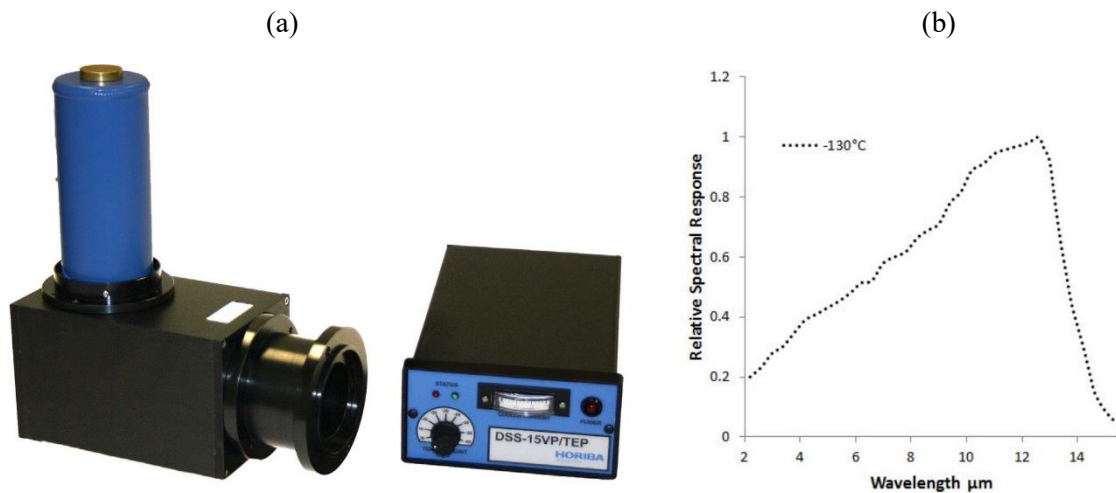
### 2.3.1.3 Détecteurs

Les détecteurs à semi-conducteurs sont des dispositifs optoélectroniques conçus pour convertir les photons incidents en signaux électroniques. Ils ont de nombreuses applications et peuvent fonctionner sur un large spectre de longueurs d'onde, allant de 200 nm à plus de 20  $\mu\text{m}$ . Nous avons utilisé pour la caractérisation des guides d'onde deux détecteurs. Le premier est un DSS-PSE020TC, Horiba (Fig. 2.13 a), un détecteur PbSe avec un refroidissement thermoélectrique (TE) à -30 °C avec une puissance équivalente au bruit (NEP) de  $2 \cdot 10^{-11} \text{ W Hz}^{-0.5}$ . Il est adapté à une plage de longueur d'onde entre 1 et



**Fig. 2.13 :** a) Photo du détecteur DSS-PSE020TC, Horiba. b) Réponse spectrale normalisée du détecteur DSS-PSE020TC de 1 à 5 µm.

caractérisation des circuits optiques intégrés autour de 4 µm et pour la détection de substances chimiques telles que le CO<sub>2</sub>, et l'acétonitrile, qui présentent des pics d'absorption autour de 4 µm. Sa responsivité V/W est de 2.10<sup>6</sup>. Cela veut dire quand le détecteur affiche 1V, le signal optique détecté possède une puissance de 0,5 µW.

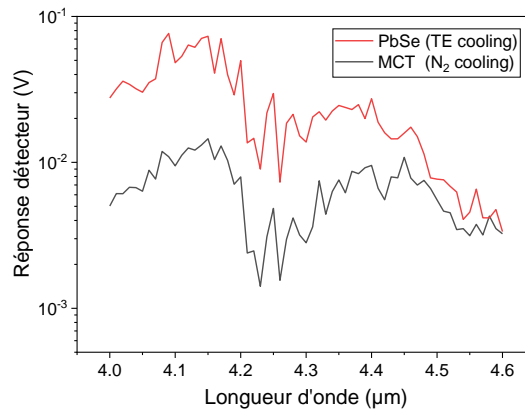


**Fig. 2.14 :** a) Photo du détecteur DSS-MTC (14)-020, Horiba. b) Réponse spectrale normalisée du détecteur DSS-MTC (14)-020 de 2 à 14 µm.

Le second détecteur est un DSS-MTC(14)-020, *Horiba* illustré sur la *figure 2.14a*. Il est opérationnel à -130 °C avec un refroidissement à l'azote liquide. Il couvre une plage de longueur d'onde de 2 à 14 µm (*Fig. 2.14 b*) avec une NEP de 5.10<sup>-12</sup> W Hz<sup>-0,5</sup> et une responsivité V/W est de 27.10<sup>6</sup>. Il est équipé d'un boîtier (1427C) muni d'un miroir elliptique qui collecte la lumière et la focalise sur la zone active du détecteur. Grâce à l'utilisation d'un miroir à surface frontale au lieu d'un système de lentilles, la position de l'image reste constante sur l'ensemble de la plage de longueurs d'onde.

Ce détecteur est utilisé pour la caractérisation des guides d'onde de 6,9 à 9,3 µm. De plus, il est utilisé pour la transduction de molécules possédant des pics d'absorption dans cette gamme de longueur d'onde. La plage de longueur d'onde autour de 4 µm est couverte par les deux détecteurs PbSe et MCT. Nous avons effectué une comparaison de la réponse de ces détecteurs sur cette plage de longueur d'onde, comme illustré sur la *figure 2.15*. On constate qu'il est préférable d'utiliser le détecteur PbSe pour des

longueurs d'onde autour de 4  $\mu\text{m}$ . Cependant, étant donné que ce dernier ne détecte pas au-delà de 5  $\mu\text{m}$ , le détecteur MCT est utilisé pour le reste de la plage de longueurs d'onde.



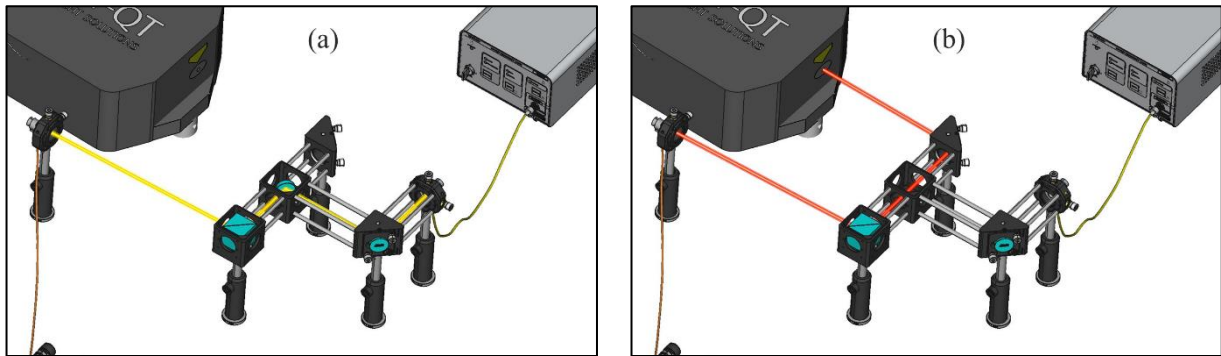
**Fig. 2.15 :** Réponses des détecteurs MCT (DSS-MTC14-020) et PbSe (DSS-PSE020TC) au même signal optique

Divers composants optoélectroniques sont impliqués dans le montage du banc de caractérisation, chacun jouant un rôle essentiel dans le processus de mesure et d'analyse des dispositifs optiques intégrés dans le MIR. Parmi ces composants, on retrouve notamment des miroirs avec un revêtement en or, des iris et des filtres interférentiels pour le contrôle d'intensité, ainsi que des composants de traitement de signal, tels que la détection synchrone, un hacheur mécanique et des cartes de conversion analogique - numérique. Un miroir hyperbolique est utilisé pour le couplage de la lumière du laser en espace libre vers la fibre en verres de chalcogénure. Un objectif de microscope ZnSe est également utilisé afin de collimater le faisceau pour l'envoyer vers le détecteur. Une caméra visible connectée à un système de visualisation de marque *Navitar* est placée au-dessus de la zone de couplage pour le contrôle des positions de la fibre et des guides d'onde. Des supports optomécaniques avec plusieurs degrés de liberté sont utilisés pour le contrôle micrométrique des positions de chaque élément optique sur le banc. Enfin, des caméras NIR (*InGaAs C10633, Hamamatsu*) et MIR (*PI400, Optris*) sont utilisées pour obtenir les profils d'intensité des modes guidés dans les structures intégrées en temps réel. La caméra MIR couvre uniquement la plage de longueur d'onde de  $\lambda = 7$  à 13  $\mu\text{m}$ , d'où la nécessité du préalignement à  $\lambda = 1,55$   $\mu\text{m}$ , en particulier lorsque l'on travaille avec des longueurs d'onde autour de  $\lambda = 4$   $\mu\text{m}$ .

### 2.3.2 Montage du banc

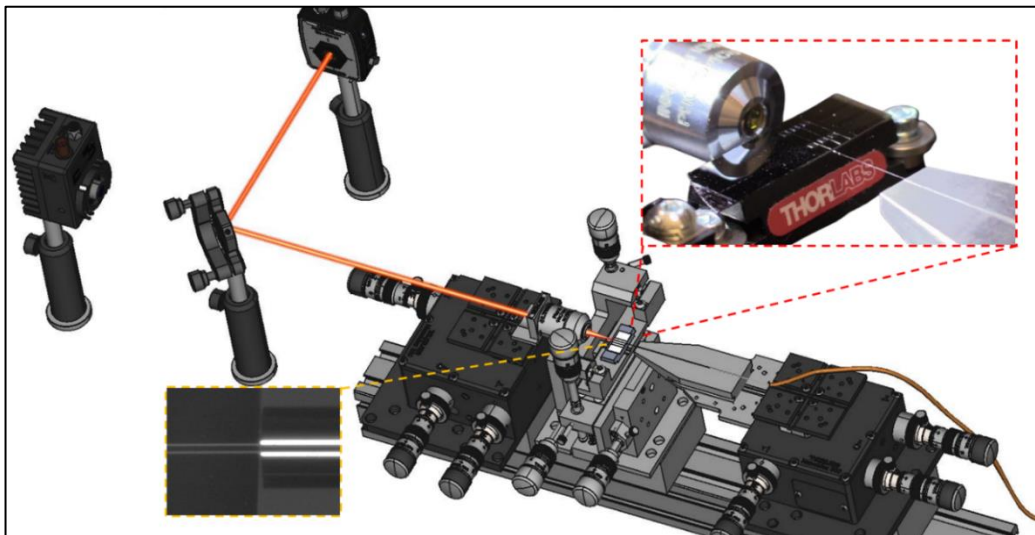
Le premier objectif de la thèse était de réaliser un travail complet d'instrumentation pour aboutir au montage complet du banc de caractérisation optique MIR. Pour apporter rigidité et stabilité à ce banc, les éléments optiques en espace libre sont reliés entre eux par un système de cage optique. Cela renforce un alignement de haute précision. Afin de simplifier l'alignement du banc, on commence par utiliser une source émettant dans le NIR, comme le montre sur la *figure 2.16 a*. Cela permet de définir un chemin optique qui passe par un miroir central monté sur une base magnétique mobile. Le signal est ensuite couplé dans une fibre optique à l'aide d'un miroir hyperbolique. Cette fibre envoie le signal, dans un premier temps, vers une thermopile *Ophir 7Z02621*, qui opère sur une large gamme de longueurs d'onde,





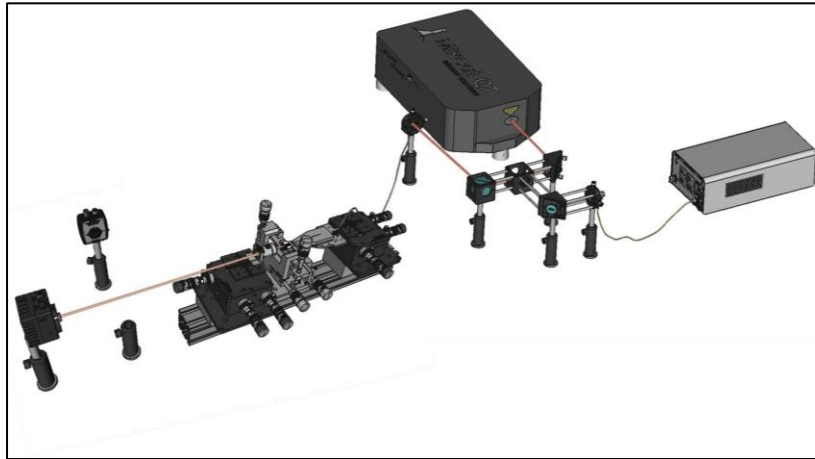
**Fig. 2.16 :** a) Schéma du préalignement en espace libre avec une source laser 1,55  $\mu\text{m}$ . b) Schéma de l'alignement de la source MIR sur le même chemin optique défini par le préalignement.

allant de 190 nm à 20  $\mu\text{m}$ . L'alignement est optimisé afin de maximiser la puissance du signal qui parvient à la thermopile. Ensuite, le miroir central est enlevé de sorte que la source MIR soit alignée sur le même chemin optique défini précédemment avec la source à 1,55  $\mu\text{m}$  comme le montre la *figure 2.16 b*. L'alignement se fait également en cherchant à maximiser le signal atteignant la thermopile. Le passage d'une source à l'autre est défini par la présence ou pas du miroir central. La lumière qui se propage dans la fibre peut maintenant être couplée dans le guide d'onde comme illustré sur la *figure 2.17*. Cette opération délicate est réalisée à l'aide d'une caméra visible et d'un objectif au-dessus de l'échantillon qui contient les structures guidantes. Le signal à la sortie du guide d'onde est ensuite collimaté à l'aide d'un objectif de microscope en ZnSe pour être dirigé vers une caméra NIR. Un miroir Flip-Flop est ensuite placé entre l'objectif du microscope et la caméra pour pouvoir rediriger le faisceau sur le détecteur avec lequel on souhaite caractériser le guide d'onde, soit le *PbSe* ou le *MCT* dont les caractéristiques sont abordées en détail dans le *point 2.4.1.3*.



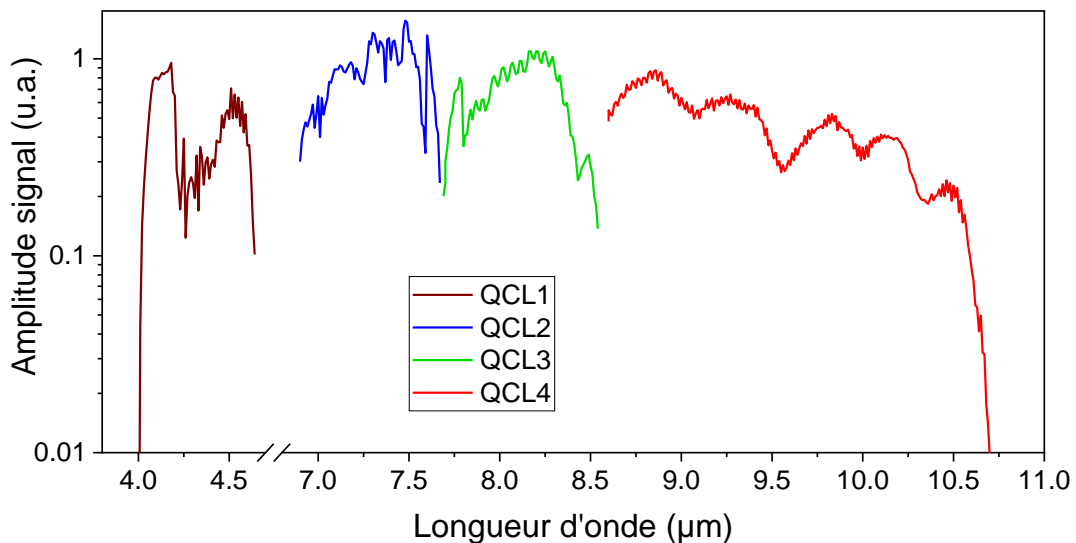
**Fig. 2.17 :** Schéma montrant le couplage de la fibre avec le guide d'onde avec un faisceau collimaté à l'aide de l'objectif collecté par la caméra.

Le laser et le détecteur sont pilotés par LabVIEW afin de fixer la longueur d'onde du laser et relever l'amplitude du signal mesurée par le détecteur. Une détection synchrone et un chopper sont également utilisés pour limiter le bruit, avec 300 ms comme temps d'intégration. L'ensemble permet de réaliser des balayages en longueur d'onde ou en nombre d'onde sur toute la plage disponible avec les 4 QCL en prenant en compte la transmission de la fibre MIR. Le pas du balayage est contrôlé en nombre d'onde et égal à 1  $\text{cm}^{-1}$ . La *figure 2.18* montre une vue complète du banc de caractérisation MIR.



*Fig. 2.18 : Schéma global du banc de caractérisation MIR*

Avant de caractériser des guides d'onde, il est intéressant de visualiser la plage de longueur d'onde sur laquelle le banc optique MIR est opérationnel. Pour cela, un balayage est effectué avec l'ensemble des QCL qui couplent la lumière dans la fibre en verres de chalcogénure, puis cette lumière est collimatée vers le détecteur sans passer par un guide d'onde. La *figure 2.19* montre une large gamme de longueur d'onde sur laquelle le banc de caractérisation est opérationnel. Elle s'étend de  $\lambda = 4$  à  $4,6 \mu\text{m}$  et de  $6,9$  à  $10,6 \mu\text{m}$ . La courbe de la *figure 2.19* est tracée en utilisant des valeurs de courant constantes pour les différents QCL. Ces plages de longueurs d'onde peuvent légèrement être élargies, notamment sur leurs



*Fig. 2.19 : Gamme de longueur d'onde sur laquelle le banc de caractérisation est opérationnel.*

bords. Par exemple, augmenter le courant au maximum pour le QCL 1 permettra de commencer la plage de longueurs d'onde à  $3,9 \mu\text{m}$  au lieu de  $4 \mu\text{m}$ . Cependant, un courant maximal saturera rapidement la détection pour les longueurs d'onde se trouvant au milieu de la plage. Pour cela, parfois, les balayages sont effectués sur plusieurs "sous-plages" avec différentes valeurs de courant pour éviter de saturer les détecteurs.

Le montage du banc de caractérisation étant terminé, nous sommes maintenant prêts à caractériser des circuits en optique intégrée.

### 2.3.3 Stabilité et répétabilité du banc de caractérisation

Afin de vérifier la fiabilité de la caractérisation, nous avons évalué la répétabilité de la mesure sur des guides d'onde monomodes. Plusieurs balayages consécutifs de la transmission en fonction de la longueur d'onde sont réalisés pour un guide d'onde. Les résultats dépendent principalement du laser et de son mode de fonctionnement.

#### 2.3.3.1 Mode pulsé

Nous avons effectué trois acquisitions consécutives sur un guide d'onde à l'aide du QCL 2 en mode pulsé sur une plage de longueur d'onde allant de  $\lambda = 7,0$  à  $7,2 \mu\text{m}$ . Les résultats obtenus, présentés dans la *figure 2.20a*, montrent une bonne répétabilité avec une superposition des points pour une même longueur d'onde donnée. Afin de quantifier cette répétabilité, l'écart-type moyen est calculé à chaque longueur d'onde, ce qui permet d'évaluer la dispersion des valeurs autour de la moyenne du signal. Les valeurs obtenues pour l'écart-type moyen ne dépassent pas  $0,9 \text{ mV}$  sur la plage de longueur d'onde mesurée, ce qui a permis de montrer une incertitude maximale inférieure à  $1 \%$ .

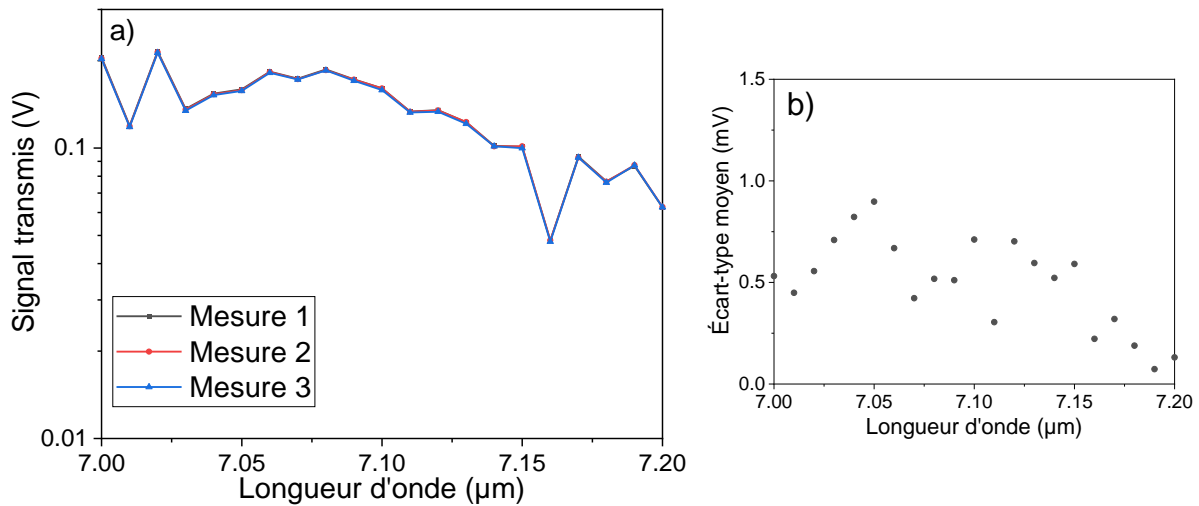
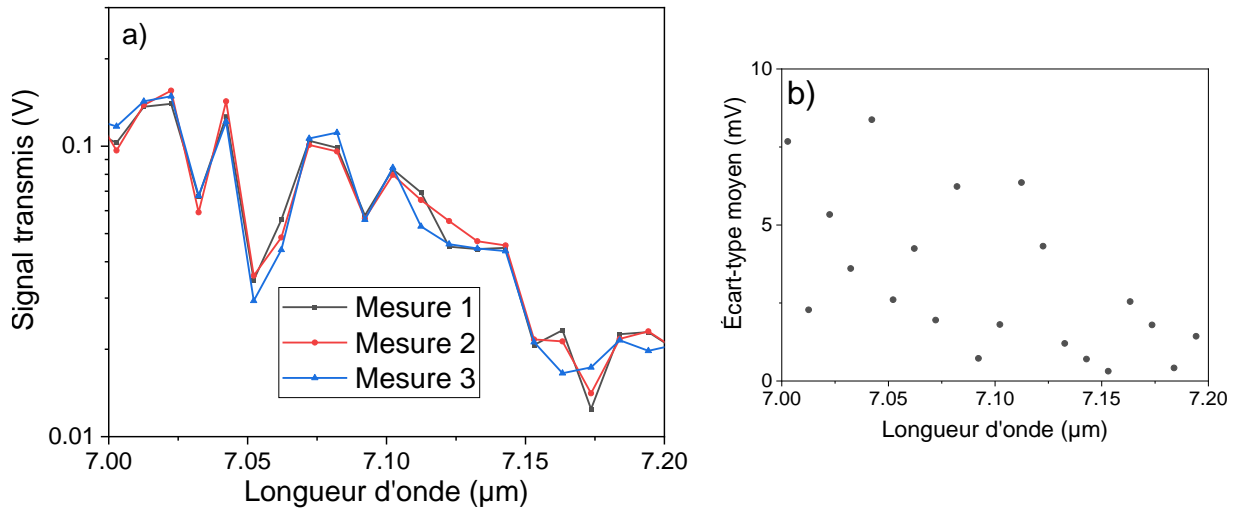


Fig. 2.20 : a) Mesures répétées de la transmission d'un guide d'onde avec le laser en mode pulsé dans la plage de  $\lambda = 7,0$  à  $7,2 \mu\text{m}$ . b) Écart-type moyen sur les points de mesure.

#### 2.3.3.2 Mode continu

En ce qui concerne le mode continu, la *figure 2.21* montre des incertitudes de mesures plus importantes, avec des valeurs d'écart-type moyen allant jusqu'à  $8,4 \text{ mV}$ , ce qui correspond à des incertitudes allant jusqu'à  $12,5 \%$ . Ces résultats suggèrent que l'utilisation du mode pulsé est préférable au mode continu lorsque la puissance du signal le permet.



**Fig. 2.21 :** a) Mesures répétées de la transmission d'un guide d'onde avec le laser en mode continu dans la plage de  $\lambda = 7,0$  à  $7,2 \mu\text{m}$ . b) Écart-type moyen sur les points de mesure.

Le banc de caractérisation est désormais opérationnel et prêt pour la caractérisation des structures guidantes sur des plages de longueur d'onde qui s'étendent de  $\lambda = 3,9$  à  $4,6 \mu\text{m}$  et de  $\lambda = 6,9$  à  $10,6 \mu\text{m}$ . Des mesures de transmission des guides de différentes longueurs sont à mener pour ensuite les analyser et extraire les valeurs de pertes de propagation. Notre prochaine étape consiste à caractériser deux plateformes spécifiques : en verres de chalcogénure et en silicium poreux, en évaluant leur transparence et en mesurant leurs pertes de propagation.

Le banc de caractérisation est également utilisé pour effectuer des tests de transduction, qui feront l'objet d'une étude détaillée dans le dernier chapitre de ce manuscrit.



---

# Chapitre 3 : DÉVELOPPEMENT DE CIRCUITS OPTIQUES INTEGRÉS EN VERRES DE CHALCOGÉNURE

3.1	VERRES DE CHALCOGENURE .....	56
3.1.1	Introduction aux verres de chalcogénure.....	56
3.1.2	Composition Ge-Sb-Se.....	58
3.1.3	Synthèse des verres sélénieux .....	59
3.1.4	Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se.....	60
3.1.5	Indice de réfraction des verres Ge-Sb-Se dans le MIR .....	60
3.2	DESIGN DES CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES EN VERRES DE CHALCOGENURE.....	61
3.2.1	Guide d'onde Se <sub>4</sub> sur Se <sub>2</sub> .....	61
3.2.2	Guide d'onde Se <sub>6</sub> sur Se <sub>2</sub> .....	62
3.3	MISE EN FORME DES STRUCTURES GUIDANTES EN VERRES DE CHALCOGENURE .....	64
3.3.1	Procédé de fabrication en salle blanche.....	64
3.4	CARACTERISATION DES CIRCUITS OPTIQUES INTEGRES EN VERRES DE CHALCOGENURE.....	65
3.4.1	Se <sub>4</sub> sur Se <sub>2</sub> .....	65
3.4.1.1	Mesure des pertes de propagation autour de 4,23 µm.....	66
a)	Transmission des guides d'onde.....	66
b)	Pertes de propagation.....	66
3.4.1.2	Mesure des pertes de propagation autour de 7,7 µm.....	68
a)	Transmission des guides d'onde.....	68
b)	Pertes de propagation.....	69
3.4.2	Se <sub>6</sub> sur Se <sub>2</sub> .....	70
3.4.2.1	Mesure des pertes de propagation autour de 4,23 µm.....	70
a)	Transmission des guides d'onde.....	70
b)	Pertes de propagation.....	71
c)	Répétabilité de la mesure des pertes de propagation .....	71
d)	Pertes de propagation en fonction de la dimension des guides d'onde .....	72
3.4.2.2	Mesure des pertes de propagation autour de 7,7 µm.....	74
a)	Transmission des guides d'onde.....	74
b)	Pertes de propagation.....	75
c)	Fluoropolymère .....	76
d)	Mesure des pertes de propagation sur plusieurs échantillons.....	77
e)	Vieillessement .....	78
3.4.3	Comparaison Se <sub>4</sub> et Se <sub>6</sub> .....	78
3.5	CONCLUSION .....	79

Des plateformes transparentes dans le MIR sont nécessaires pour concevoir un capteur optique intégré fonctionnant dans cette gamme de longueur d'onde. Ce chapitre présente la fabrication de circuits optiques intégrés avec une plateforme en verres de chalcogénure. L'intérêt de travailler avec cette plateforme réside dans sa plage de transparence qui couvre quasiment tout le MIR. D'abord, des simulations sont menées pour définir les dimensions des guides d'onde. Ensuite, la fabrication des structures guidantes est réalisée avec des dépôts de couches minces en verres de chalcogénure sur silicium, en suivant les dimensions définies, en particulier les épaisseurs des couches par les précédentes simulations. Puis, un procédé technologique est appliqué pour la mise en forme des circuits optiques intégrés en salle blanche. Des outils de caractérisation tels que le FTIR et le MEB (*Microscope Electronique à Balayage*) sont utilisés pour la vérification de l'état des circuits optiques intégrés fabriqués. Enfin la caractérisation des circuits optiques intégrés fabriqués est réalisée pour déterminer les pertes de propagation dans le MIR.

### 3.1 Verres de chalcogénure

Pour développer une plateforme dédiée à la transduction dans le MIR, les verres de chalcogénure utilisés pour ce travail sont fabriqués par l'équipe "Verres et Céramiques" de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) UMR-CNRS 6226 de l'Université de Rennes.

#### 3.1.1 Introduction aux verres de chalcogénure

Le verre est un matériau non-cristallin obtenu en refroidissant rapidement un liquide fondu, ce qui empêche sa cristallisation. Il présente les propriétés d'un solide mais se caractérise par un arrangement atomique désordonné ressemblant à celui d'un liquide. Les verres d'oxyde sont les plus couramment fabriqués et maîtrisés en industrie. Leurs excellentes propriétés mécaniques et chimiques ont trouvé application dans d'innombrables domaines, constituant ainsi la majeure partie de la production de verre.

Cependant, pour les applications optiques, ces verres à base d'oxyde sont limités par leur gamme de transparence qui ne dépasse pas l'infrarouge court (SWIR).

Pour répondre à la demande croissante de matériaux transparents au-delà de la limite infrarouge fixée par les oxydes, il était nécessaire de contourner la forte absorption des modes de vibration des liaisons chimiques formées avec l'oxygène. En 1950, une composition As-S est élaborée par Rudolf Frerichs [214]. Dans cette composition, l'oxygène est remplacé par un autre élément de la 6<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique : le soufre. Le sulfure d'arsenic fabriqué avait montré une transparence étendue jusqu'à 13  $\mu\text{m}$ . Les éléments de la 6<sup>ème</sup> colonne du tableau périodique à l'exception de l'oxygène sont désignés par le terme : chalcogène. Les verres qui sont fabriqués à partir des chalcogènes sont appelés verres de chalcogénures.

Les liaisons interatomiques des verres de chalcogénure sont faibles par rapport à celles des oxydes car les chalcogènes impliqués sont lourds. Ces faibles énergies de liaison décalent la bande interdite vers le visible ou le proche infrarouge [215], d'où leur couleur noire contrairement aux verres silicates. D'autres études basées sur les chalcogènes plus lourds, Se et Te, ont été publiées juste après [211,212], ajoutant ainsi, en plus des sulfures, les séléniures et les tellurures à la famille des verres de chalcogénure.

Soufre <b>16</b> <b>S</b> 32,0675	Sélénium <b>34</b> <b>Se</b> 78,971 (8)	Tellure <b>52</b> <b>Te</b> 127,60 (3)
--	--	---

Fig. 3.1 : Éléments du tableau périodique qui peuvent être impliqués dans la fabrication des verres de chalcogénure

Les verres de chalcogénure sont formés, essentiellement, par des liaisons covalentes contenant un ou plusieurs éléments chalcogènes : soufre, sélénium et tellure (Fig.3.1). Ces éléments sont combinés avec des éléments des groupes IV, V et VI de la classification périodique. Comme le montre la figure 3.2, la particularité des verres de chalcogénure réside dans leur capacité à demeurer transparents sur une large plage dans le MIR, jusqu'à 11  $\mu\text{m}$  pour les sulfures, 15  $\mu\text{m}$  pour les séléniures et 20  $\mu\text{m}$  pour les tellurures [179]. Cette large transparence avait spécialement suscité l'intérêt de la filière des fibres optiques pour les applications dans le MIR [175,213]. Des progrès remarquables ont été réalisés au point d'être commercialisées aujourd'hui.

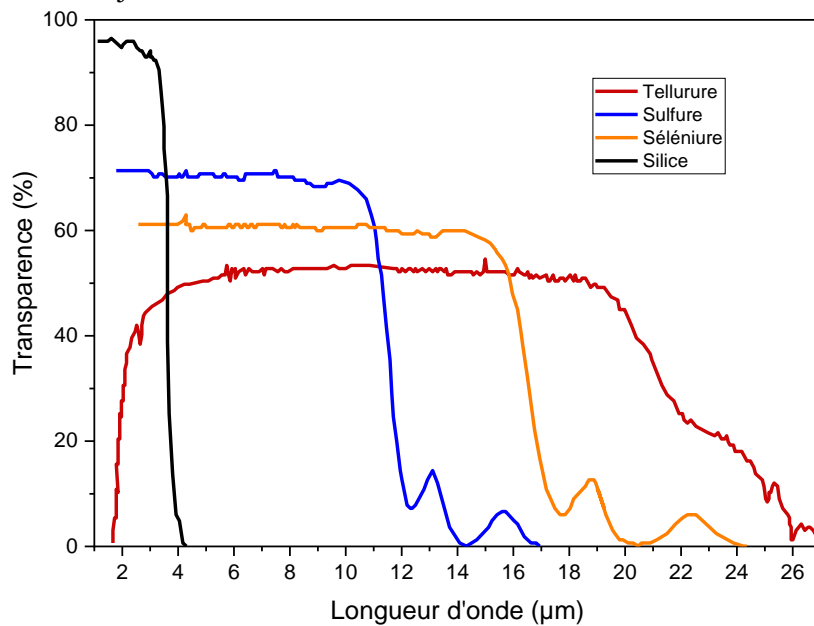


Fig. 3.2 : Spectres de transmission des verres de chalcogénure dans le MIR comparés à celui de la silice reproduits à partir de la ref [179]

En plus d'une large gamme de transparence dans le MIR, les verres de chalcogénure possèdent d'autres propriétés intéressantes pour l'optique. Notamment, leur indice de réfraction varie sur une large plage, allant de 2,2 pour les sulfures à 3,4 pour les tellurures [219]. Cette caractéristique permet la réalisation de structures à gradient d'indice, particulièrement utiles dans la conception de lentilles pour l'imagerie thermique [220]. Les verres de chalcogénure se sont distingués dans cette filière avec leur stabilité thermique grâce à leurs faibles coefficients thermiques de l'indice de réfraction  $dn/dT$  et de leur facilité de mise en forme par moulage de précision [221].

Les verres de chalcogénure occupent une place importante dans le domaine de l'optique intégrée pour le MIR [210,217,218]. Leurs indices de réfraction qui varient sur une large gamme sont utilisés dans la mise en forme de différentes structures guidantes, notamment, pour la fabrication des multicouches entièrement en verres de chalcogénure [219,220]. Ils peuvent également être dopés par des ions terres rares dont certains peuvent émettre dans le MIR tels que les ions praséodyme [226] et dysprosium [227]. Ce qui les rend ainsi intéressants comme source de lumière dans le MIR, en plus de leur indice de réfraction non-linéaire, qui est environ deux ordres de grandeur supérieur à celui de la silice, associé à leur faible absorption à deux photons dans le NIR [223,224].



### 3.1.2 Composition Ge-Sb-Se

Il existe plusieurs systèmes vitreux possibles avec les verres de chalcogénure, notamment les systèmes : Ge-Sb-S [51], Ge-Sb-Te [230], Ge-As-Se [231] et Ge-Sb-Se [232]. Dans le cadre de ce travail, nous avons opté pour les verres du système ternaire germanium, antimoine, sélénium (Ge-Sb-Se), qui possède un large domaine vitreux et offre un compromis entre transparence étendue et respect de l'environnement. Cette composition vitreuse a été introduite à la fin des années 1960 [233]. Elle a déjà

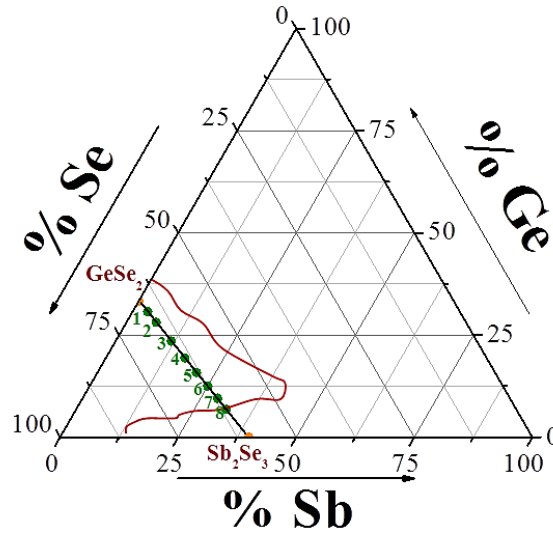


Fig. 3.3 : Diagramme ternaire du système Ge-Sb-Se montrant le domaine vitreux (délimité en rouge) et les compositions des verres synthétisés (représentées par les points verts)

fait l'objet de nombreuses études au sein de notre équipe en tant que plateforme optique pour le développement de circuits optiques intégrés [117,229,230]. Dans le but de trouver la composition la plus appropriée pour la transduction dans le MIR, la composition Ge-Sb-Se a été le sujet d'une précédente thèse [236], plus particulièrement sur les verres du pseudo-binaire  $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$ . Des propriétés comme la stabilité et la présence d'un fort contraste d'indice de réfraction sont particulièrement recherchées lors de cette étude. Les compositions  $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$  étudiées couvrent une plage de valeurs de x allant de 5 à 70. Sur le diagramme ternaire Ge-Sb-Se, ces compositions sont symbolisées par des chiffres compris entre 1 et 8 (Fig.3.3).

Ces verres sont désignés par les noms Se<sub>0</sub>, Se<sub>1</sub>, Se<sub>2</sub>, Se<sub>3</sub>, Se<sub>4</sub>, Se<sub>5</sub>, Se<sub>6</sub>, Se<sub>7</sub> et Se<sub>8</sub> respectivement, pour des raisons de simplification. Le tableau 3.1 regroupe les compositions théoriques des verres de ce système ternaire en lien avec la figure 3.3.

Composition	x	Ge (%)	Sb (%)	Se (%)
Se <sub>1</sub>	5	30,7	3,2	66,1
Se <sub>2</sub>	10	28,1	6,3	65,6
Se <sub>3</sub>	20	23,5	11,8	64,7
Se <sub>4</sub>	30	19,4	16,7	63,9
Se <sub>5</sub>	40	15,8	21,0	63,2
Se <sub>6</sub>	50	12,5	25,0	62,5
Se <sub>7</sub>	60	9,5	28,6	61,9
Se <sub>8</sub>	70	6,8	31,8	61,4

Tab 3.1 Compositions théoriques des verres  $(GeSe_2)_{100-x}(Sb_2Se_3)_x$

### 3.1.3 Synthèse des verres sélénieux

Dans le contexte de la synthèse de verres au sélénium, la présence d'impuretés peut gêner la vitrification et altérer les propriétés optiques, perturbant ainsi la transmission des futurs circuits intégrés, en provoquant des phénomènes d'absorption ou de diffusion dans la gamme de longueur d'onde de travail. Le sélénium commercial de départ est hautement pur. Cependant, cela ne prévient pas la formation d'une couche d'oxyde de  $\text{Se}_2\text{O}$  à sa surface ni la présence de bandes d'absorption indésirables dues à des impuretés, notamment la liaison Se-H. Une étape préliminaire de purification du sélénium est donc nécessaire avant la synthèse des verres. L'efficacité de la purification est démontrée lors de précédents travaux [236]. La concentration Se-H obtenue pour les verres de composition  $(\text{GeSe}_2)_{60}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{40}$  est passée de 234 ppm sans purification à 12 ppm pour un verre purifié.

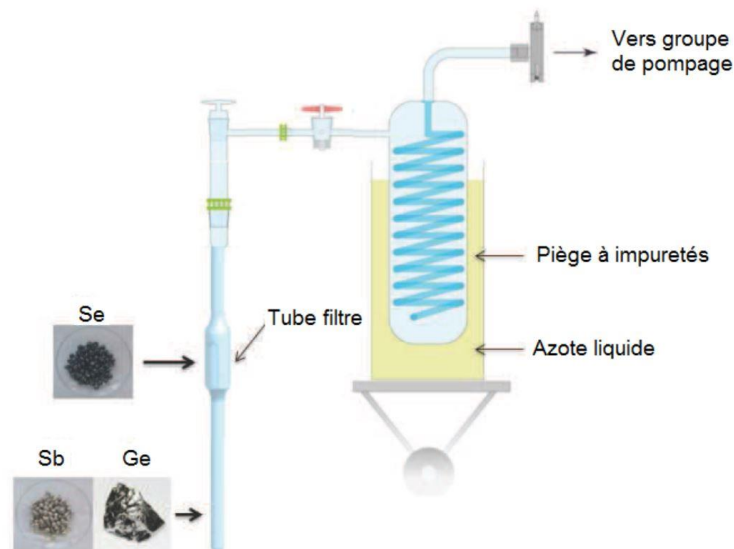


Fig. 3.4 : Schéma du montage de synthèse des verres GeSbSe

Pour prévenir toute contamination par l'oxygène, l'eau et les résidus carbonés, la réalisation des verres de chalcogénure dans un tube sous vide est nécessaire. Le montage expérimental utilisé pour la synthèse de verres est présenté sur la *figure 3.4*. Il est composé d'une pompe à vide turbomoléculaire, d'un piège immergé dans l'azote liquide et d'un montage en silice. Le sélénium préalablement purifié est introduit dans le tube filtre du montage, alors que le germanium et l'antimoine sont introduits directement dans le tube réactionnel. Le montage est ensuite scellé sous vide ( $10^{-4}$  mbar) au-dessus du filtre. En utilisant un four à distiller (avec deux zones distinctes : chaude et froide), le sélénium situé dans la zone chaude s'évapore et se condense dans la zone froide avec le germanium et l'antimoine. Tous les éléments

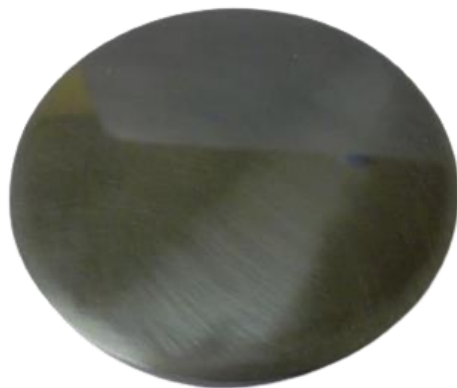


Fig. 3.5 : Schéma du montage de synthèse des verres GeSbSe

constitutifs du verre sont réunis dans le tube réactionnel qui est alors en-dessous du filtre. Le mélange est progressivement chauffé jusqu'à atteindre 850 °C et maintenu à cette température pendant 9 heures pour assurer une bonne homogénéisation. Après cette étape, le liquide est solidifié par un refroidissement rapide, en plongeant le tube réactionnel dans de l'eau froide, afin d'empêcher la cristallisation et d'élargir la plage de formation de verre du système Ge-Sb-Se.

Le verre est finalement recuit à une température légèrement inférieure à sa température de transition vitreuse pendant 6 heures pour libérer les contraintes mécaniques engendrées lors du refroidissement rapide. Après ouverture du réservoir, le bloc de verre massif obtenu est découpé à l'aide d'une scie à fil, puis poli pour obtenir des disques de 50 mm de diamètre, appelés "cibles". Le polissage est réalisé sur une machine de polissage en utilisant des papiers abrasifs de grains allant de 80 à 4000. La *figure 3.5* illustre la cible obtenue après découpe et polissage.

#### 3.1.4 Dépôt de couches minces Ge-Sb-Se

La mise en forme des circuits optiques intégrés nécessite des dépôts de couches minces, dont l'épaisseur est généralement de l'ordre de quelques micromètres. Pour les besoins du futur transducteur, les pertes de propagation dans les guides d'ondes doivent être réduites au minimum. Pour cela, la qualité optique des films déposés devient cruciale. L'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique sont les méthodes les plus répandues pour la fabrication des films de verre [237].

Dans le but d'obtenir une bonne qualité optique et morphologique, et afin de prévenir les problèmes d'adhérence et de stœchiométrie rencontrés avec l'évaporation thermique, et les risques de production de microparticules dus à des impacts violents sur la cible lors de l'ablation laser, le choix s'est porté sur la pulvérisation cathodique [238]. Au cours de cette méthode, des atomes d'argon sont ionisés en utilisant un plasma généré par une tension RF de 13,56 MHz, puis accélérés vers la surface de la cible (cathode) grâce à une différence de potentiel DC. Les cibles ici sont de différentes compositions  $Se_x$  jusqu'à  $Se_8$  dont les synthèses ont été décrites précédemment. En percutant la cible, les atomes sont arrachés et leurs libres parcours moyen permettent d'atteindre le substrat pour s'y déposer. Le dépôt par pulvérisation n'est rien de plus que l'accumulation de ces atomes qui sont projetés de la surface de la cible vers le substrat [239].

#### 3.1.5 Indice de réfraction des verres Ge-Sb-Se dans le MIR

Les indices de réfraction des couches minces déposées à partir des cibles Ge-Sb-Se ont également été étudiés lors d'un précédent travail [236]. Les mesures des indices de réfraction sont effectuées par ellipsométrie et par réfractométrie, sur une large gamme de longueur d'onde qui s'étend du visible au moyen infrarouge. Ils sont tracés sur la *figure 3.6* pour les différentes compositions étudiées en fonction de la longueur d'onde. Ces mesures montrent que l'indice de réfraction augmente avec la valeur de  $x$ , avec, plus au moins, la même allure du tracé, qui présente un pic entre 400 et 500 nm, qui décroît ensuite, pour un pseudo plateau dans le MIR.

Dans le cadre de ce travail qui consiste principalement à concevoir un transducteur dans le MIR, nous avons besoin d'une bicouche : couche guidante et couche de confinement. Parmi les compositions étudiées, la sélection s'est faite selon la stabilité et le fort contraste d'indice de réfraction. Dans le but de réaliser une preuve de concept du futur transducteur, nous avons choisi d'optimiser la fabrication des circuits optiques intégrés autour des longueurs d'onde  $\lambda_1 = 4,23 \mu\text{m}$  et  $\lambda_2 = 7,7 \mu\text{m}$ . Elles correspondent respectivement aux longueurs d'onde des pics d'absorption du  $\text{CO}_2$  et de l'isopropanol. Entre ces 2 longueurs d'onde la variation d'indice de réfraction du ChGs est négligeable (*figure 3.6*).

La composition  $\text{Se}_2$  ( $\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6}$ ), qui possède un indice de réfraction de 2,49, constituera la couche de confinement. Ensuite pour la couche guidante, deux compositions sont retenues,  $\text{Se}_4$  ( $\text{Ge}_{19,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$ ) et  $\text{Se}_6$  ( $\text{Ge}_{12,6}\text{Sb}_{25,2}\text{Se}_{62,2}$ ), ayant respectivement des indices de réfraction de 2,69 et 2,77 dans la gamme spectrale d'intérêt.

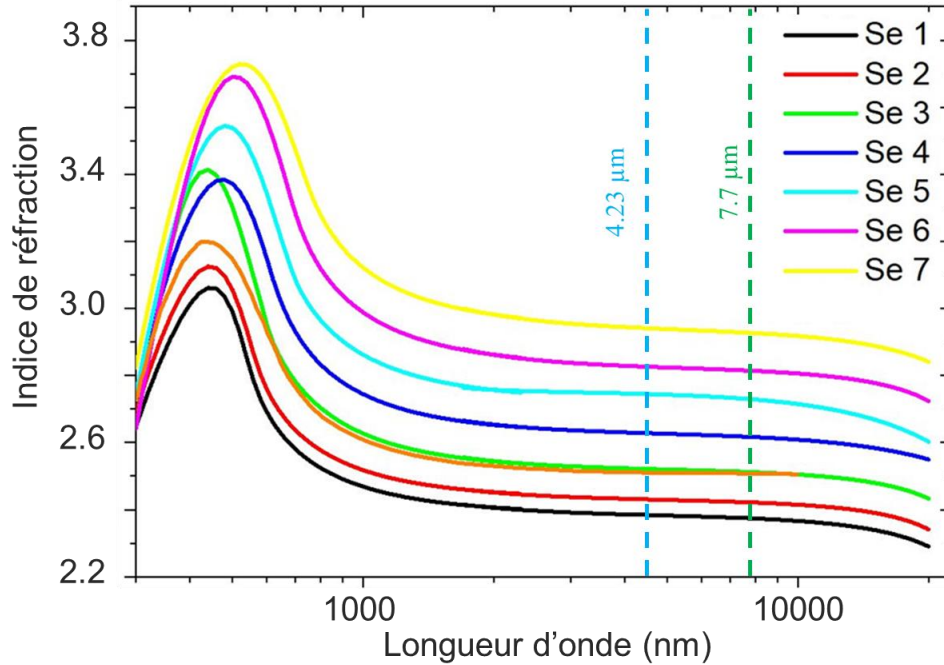


Fig. 3.6 : Représentation de l'indice de réfraction des différentes compositions étudiées en fonction de la longueur d'onde [236].

## 3.2 Design des circuits optiques intégrés en verres de chalcogénure

### 3.2.1 Guide d'onde $\text{Se}_4$ sur $\text{Se}_2$

Un guide d'onde, composé d'une couche guidante  $\text{Se}_4$  et d'une couche de confinement  $\text{Se}_2$ , génère un contraste d'indice  $\Delta n$  de 0,2, avec  $\Delta n$  défini comme la différence entre l'indice de réfraction de la couche et celui de la couche de confinement. À partir de ce guide d'onde, des cartographies sont réalisées en variant la largeur des guides d'onde de 1 à 8  $\mu\text{m}$  et l'épaisseur de 0,5 à 5  $\mu\text{m}$ , avec un pas de 50 nm et la 3<sup>ème</sup> dimension représente le facteur de confinement externe  $\Gamma$ . Ces cartographies sont établies pour les deux polarisations TE et TM. Pour rappel, dans une configuration de guide d'onde, la polarisation TE correspond à une onde électromagnétique dont le champ électrique  $E$  est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. En revanche, la polarisation TM désigne une onde électromagnétique dont le champ magnétique  $H$  est perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde (Fig. 3.7).

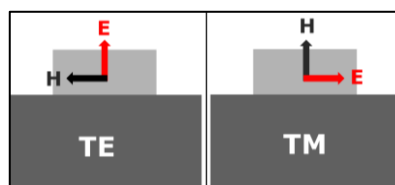


Fig. 3.7 : Schéma des polarisations TE et TM dans la configuration d'un guide d'onde ridge.

Les cartographies montrent que le facteur de confinement externe  $\Gamma$  prend des valeurs entre 1 et 3,5 % pour la composante TE. Pour la composante TM, des valeurs allant jusqu'à 7 % et 10 % sont obtenues respectivement pour  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ . Cependant, il convient de noter que ces valeurs ont été obtenues en utilisant des dimensions qui dépassent les recommandations de la technologie en salle blanche, telles que décrites dans le *point 2.1.3*. Plus précisément, ces dimensions impliquent des épaisseurs plus grandes que la largeur, ce qui nécessite des dépôts de plusieurs micromètres avec un temps considérable. De plus, des temps de gravure importants seraient également nécessaires pour la mise en forme des structures guidantes. En tenant compte de ce compromis, un guide d'onde présentant une épaisseur  $h_{4,23} = 1,5 \mu\text{m}$  et une largeur  $w_{4,23} = 6 \mu\text{m}$  est identifié comme un bon compromis pour  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ . Selon les *figures 3.8a* et *3.8b*, cela se traduirait par un  $\Gamma_{4,23}$  de 3 % pour la polarisation TE et 1 % pour la TM.

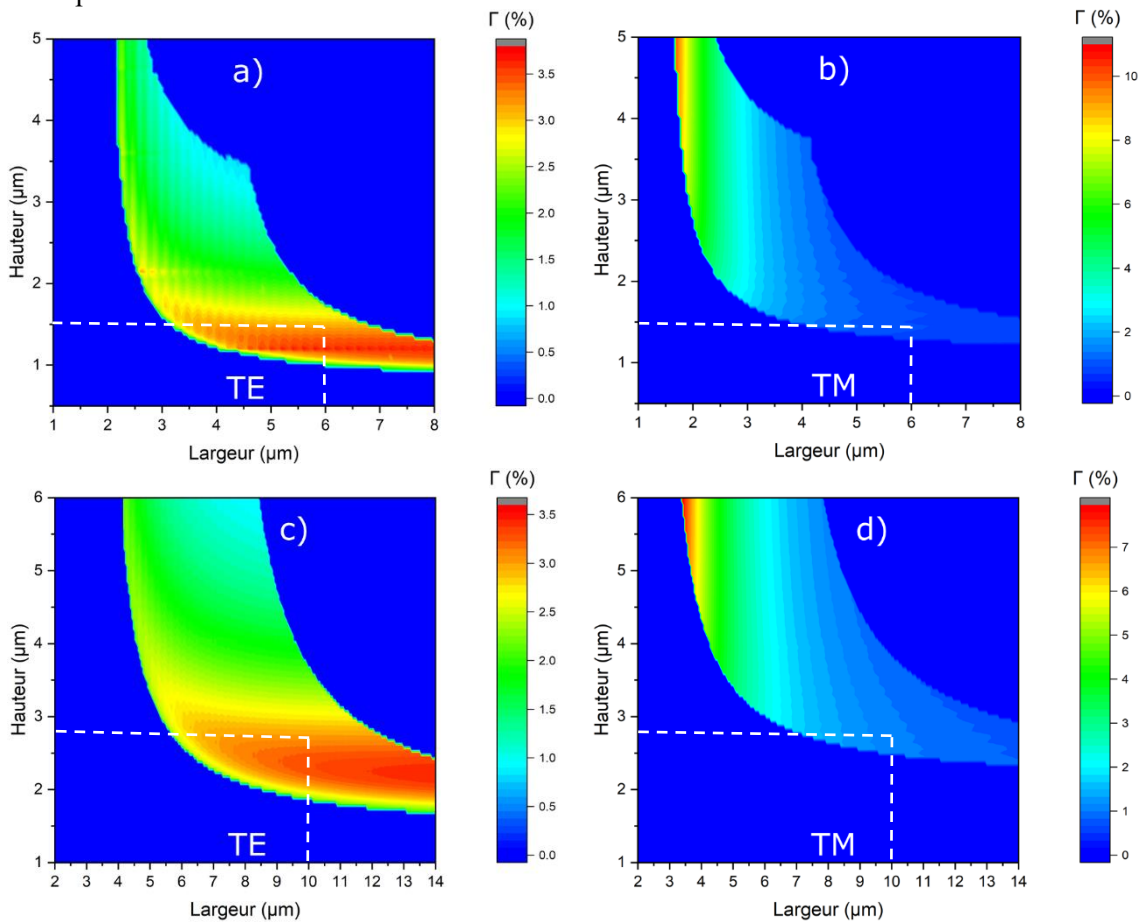


Fig. 3.8 : Cartographie du facteur de confinement externe  $\Gamma$  pour un guide d'onde en  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$  pour: a) TE à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , b) TM à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , c) TE à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$  et d) TM à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ .

Pour  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ , des cartographies plus larges sont effectuées (avec une largeur variant de 2 à 14  $\mu\text{m}$  et une épaisseur de 1 à 6  $\mu\text{m}$ ). Selon les *figures 3.8c* et *3.8d*, un guide d'onde avec une épaisseur  $h_{7,7} = 2,8 \mu\text{m}$  et une largeur  $w_{7,7} = 10 \mu\text{m}$  semble être un bon compromis. Le  $\Gamma_{7,7}$  correspondant est également de 3 % pour la polarisation TE et 1 % pour la TM. Le *tableau 3.2* résume les dimensions des guides d'onde choisies selon les cartographies de la composition  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$  ainsi que les  $\Gamma$  correspondants.

### 3.2.2 Guide d'onde $\text{Se}_6$ sur $\text{Se}_2$

Dans le cas d'un guide d'onde, composé d'une couche guidante  $\text{Se}_6$  et d'une couche de confinement  $\text{Se}_2$ , le contraste d'indice est légèrement plus élevé, soit 0,28. Cela signifie que l'utilisation de  $\text{Se}_6$

entraînera des modes optiques un peu plus confinés en comparaison avec l'utilisation de  $\text{Se}_4$ . Dans la configuration d'une propagation monomodale, un contraste d'indice élevé engendre une augmentation du confinement [235,236]. C'est ce que montrent les cartographies avec le  $\text{Se}_6$  à travers la figure 3.9. Lorsque le contraste d'indice entre le cœur et la gaine est élevé, la lumière est plus fortement confinée dans le cœur du guide d'onde, ce qui réduit la taille du champ évanescent. Cependant, en même temps, le champ électromagnétique dans le cœur du guide d'onde est plus intense, ce qui peut entraîner une augmentation de l'amplitude du champ évanescent à la surface du guide d'onde.

Pour une longueur d'onde de  $4,23 \mu\text{m}$ , une épaisseur de guide  $h_{4,23} = 1,2 \mu\text{m}$  a été sélectionnée, avec une largeur  $w_{4,23} = 5 \mu\text{m}$  avec le guide d'onde  $\text{Se}_6$ . En ce qui concerne la longueur d'onde de  $7,7 \mu\text{m}$ , une épaisseur de  $h_{4,23} = 2,1 \mu\text{m}$  et une largeur de guide  $w_{4,23} = 10 \mu\text{m}$  semblent constituer une option équilibrée. Les facteurs de confinement externes engendrés sont légèrement plus élevés, avec un  $\Gamma_{4,23}$  de 9,1 % pour la composante TE et 1,4% pour la composante TM. Quant à  $\Gamma_{7,7}$ , il vaut 5% pour le TE, et 1,4% pour la composante TM.

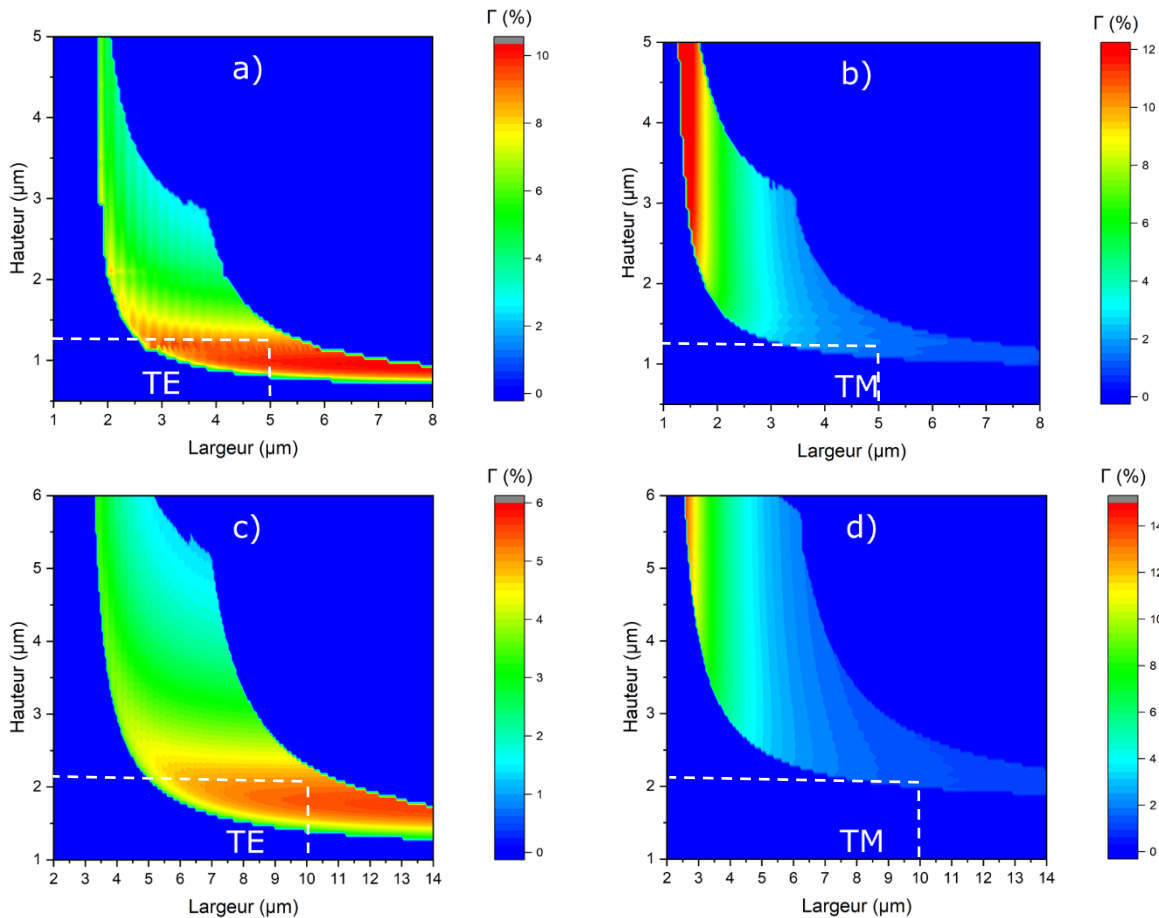


Fig. 3.9 : Cartographie du facteur de confinement externe  $\Gamma$  pour un guide d'onde en  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$  pour: a) TE à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , b) TM à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , c) TE à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$  et d) TM à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$

Les cartographies montrent que les surfaces monomodales sont plus restreintes dans le cas du guide d'onde  $\text{Se}_6$  par rapport à celui du  $\text{Se}_4$ . Elles montrent également que les facteurs de confinement externes sont relativement faibles pour les guides d'ondes  $\text{Se}_4$  et  $\text{Se}_6$ , en particulier pour la polarisation TM avec des valeurs autour de 1 %. Pour la composition  $\text{Se}_6$ , les facteurs de confinement externes en mode TE sont plus élevés que pour la composition  $\text{Se}_4$ , avec des valeurs respectives de 9,1% et 5% pour les longueurs d'onde de  $4,23 \mu\text{m}$  et  $7,7 \mu\text{m}$ , contre 3% pour les deux longueurs d'onde pour la composition  $\text{Se}_4$ . Le tableau 3.2 résume les dimensions des guides d'onde choisies selon les cartographies des deux compositions  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$  et  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$  ainsi que les  $\Gamma$  correspondants.

Paramètres	Se <sub>4</sub> sur Se <sub>2</sub> ( $\Delta n = 0,20$ )		Se <sub>6</sub> sur Se <sub>2</sub> ( $\Delta n = 0,28$ )	
	4,23 $\mu\text{m}$	7,7 $\mu\text{m}$	4,23 $\mu\text{m}$	7,7 $\mu\text{m}$
w ( $\mu\text{m}$ )	6	10	5	10
h ( $\mu\text{m}$ )	1,5	2,8	1,2	2,1
$\Gamma_{\text{TE}}(\%)$	3	3	9,1	5
$\Gamma_{\text{TM}}(\%)$	1	1	1,4	1,4

Tab. 3.2 Comparaison des dimensions des guides d'onde choisies selon les cartographies avec les facteur de confinement correspondants pour les deux compositions Se<sub>4</sub> sur Se<sub>2</sub> et Se<sub>6</sub> sur Se<sub>2</sub>

Pour les applications de transduction, un facteur de confinement externe plus important est souhaitable, ce qui représente un défi pour les guides d'ondes ridge avec des matériaux massifs. Le chapitre suivant présentera une solution permettant d'augmenter significativement le facteur de confinement pour plus d'interaction entre la lumière et les molécules à détecter.

### 3.3 Mise en forme des structures guidantes en verres de chalcogénure

Une fois les dimensions des guides choisies, une couche de confinement en Se<sub>2</sub> est déposée sur un substrat de Si à l'ISCR par pulvérisation cathodique RF magnétron, suivie d'une couche guidante soit en Se<sub>4</sub> soit en Se<sub>6</sub>.

#### 3.3.1 Procédé de fabrication en salle blanche

Un procédé de fabrication de guides ridge est réalisé au sein de la plateforme CCLO (*Centre Commun Lannionais d'Optique*) de l'Institut Foton (*CNRS UMR 6082*). Les différentes étapes de fabrication sont illustrées sur la figure 3.10.

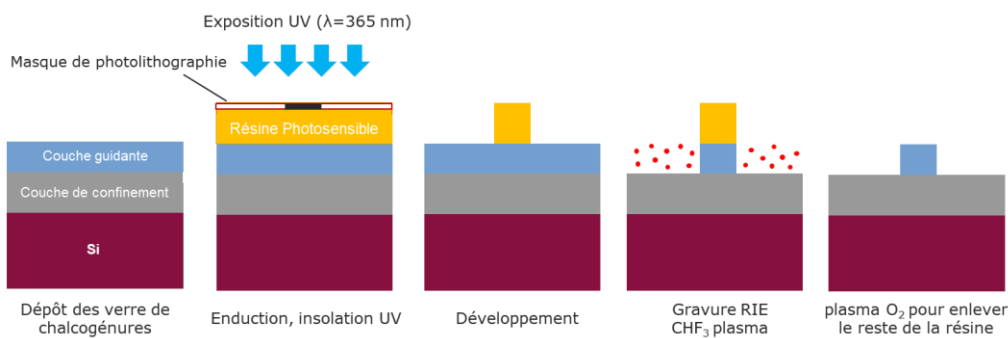


Fig. 3.10 : Schéma illustrant les différentes étapes de la fabrication en salle blanche des structures guidantes en verres de chalcogénure.

La mise en forme des guides d'onde commence par un procédé classique de photolithographie avec un aligneur *MJB4* de *Süss Microtech*. Le masque précédemment mentionné dans le point 2.2 est employé lors de cette phase. La procédure se poursuit avec une gravure sèche à basse pression, combinant une gravure ionique réactive (RIE) et une gravure par plasma à couplage inductif (ICP) avec un débit de 5 sccm de CHF<sub>3</sub>, une pression de 5 mTorr, une puissance de 75 W pour l'ICP et de 25 W pour la RF. Le reste de la résine est enlevé à l'aide d'un plasma O<sub>2</sub>. La figure 3.11 présente les images obtenues par MEB à la fin du procédé de fabrication. Avec une vitesse de gravure 380 nm/min, une rugosité faible des guides et une bonne verticalité des flancs sont observées.

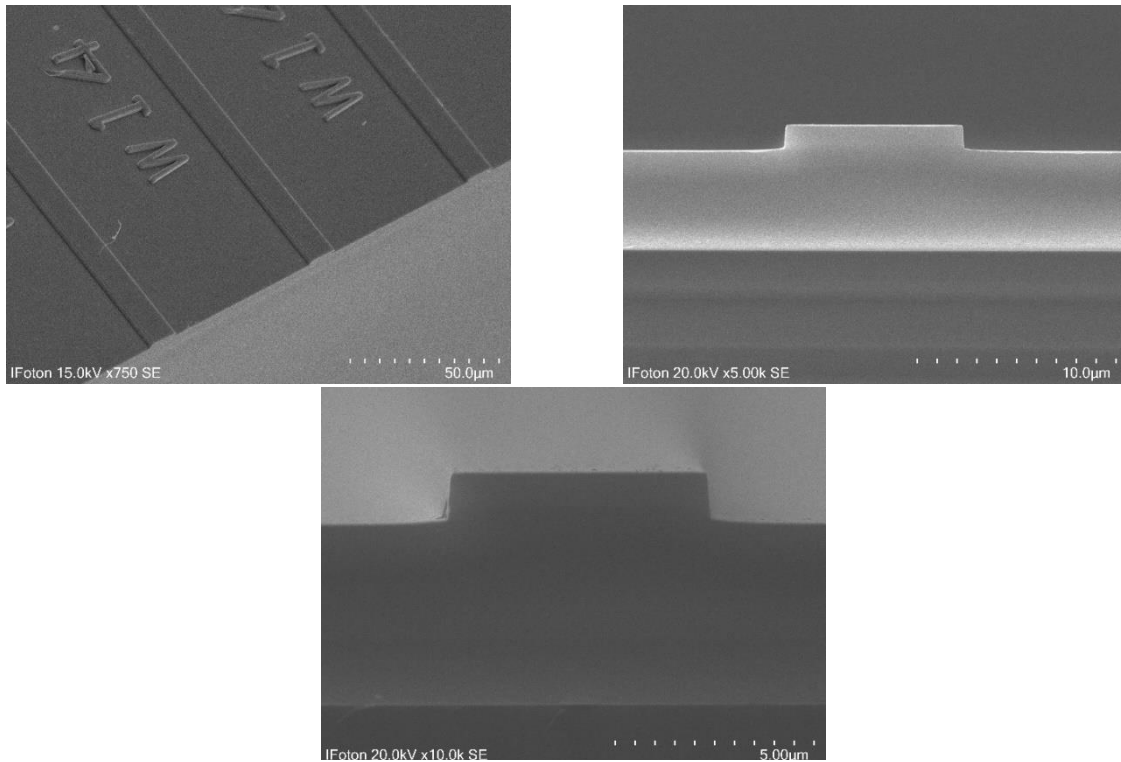


Fig. 3.11 : Clichés MEB des sections des guides d'ondes fabriqués en verres de chalcogénure.

Les gravures des couches en verres de chalcogénure ont été réalisées pour la première fois durant une précédente thèse, durant laquelle les paramètres expérimentaux intervenant lors de la gravure ont été optimisés afin d'obtenir une faible rugosité et des flancs de gravure verticaux [209]. On avait observé que la rugosité et la verticalité des parois étaient directement liées à la puissance RIE, tandis que la puissance de l'ICP avait un effet sur la vitesse de gravure. D'autres travaux sont actuellement en cours de réalisation par notre équipe dans le but d'améliorer la qualité de la gravure en utilisant de l'argon.

### 3.4 Caractérisation des circuits optiques intégrés en verres de Chalcogénure

Nous allons à présent procéder à la caractérisation des verres de chalcogénure en deux parties distinctes. La première partie se concentrera sur la composition  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$ , tandis que la seconde partie portera sur la composition  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$ . Dans chaque cas, notre objectif principal sera de mesurer les pertes de propagation sur les plages de longueurs d'onde permises par la source laser et la plage de transmission de la fibre utilisé pour le couplage.

#### 3.4.1 $\text{Se}_4$ sur $\text{Se}_2$

Nous allons maintenant caractériser les échantillons  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$ . Cette caractérisation sera divisée en deux parties distinctes : la première portant sur une longueur d'onde de  $4,23 \mu\text{m}$ , et la seconde sur une longueur d'onde de  $7,7 \mu\text{m}$ . Il convient de noter que la nécessité d'une propagation monomode dans chaque cas requiert des dimensions différentes pour les guides optiques correspondant à ces deux plages de longueurs d'onde, comme nous l'avons vu précédemment avec les cartographies de la *figure 3.8*.

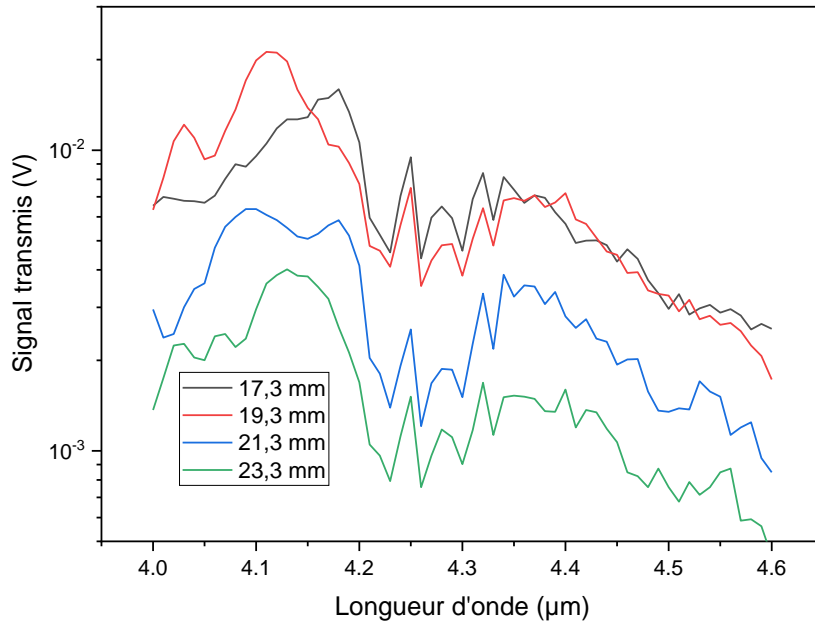


### 3.4.1.1 Mesure des pertes de propagation autour de 4,23 μm

Le masque de photolithographie est conçu de manière à permettre la mesure des pertes de propagation selon la méthode du cutback non-destructif. Comme expliqué au *point 2.2.1*, la longueur des guides augmente d'un guide à l'autre avec le même clivage de l'échantillon.

#### a) Transmission des guides d'onde

Obtenir une propagation monomode avec une couche guidante en Se<sub>4</sub> s'est avéré difficile. Plusieurs épaisseurs sont explorées selon la cartographie du *point 3.2.1* mais la transmission était très faible voire nulle avec un signal plongé dans le bruit de fond. Nous avons donc augmenté l'épaisseur des couches avec  $h = 2,65 \mu\text{m}$  afin de favoriser une propagation, même si elle demeure faiblement multimode. Les transmissions des différentes longueurs de guides, de 17,3 à 25,3 mm, sont tracées en fonction de la longueur d'onde sur la *figure 3.12*. À certaines longueurs d'onde, les signaux provenant de guides d'ondes plus longs surpassent en intensité ceux issus de guides plus courts. Ces observations laissent présager des courbes de pertes présentant des barres d'erreur significatives, soulignant ainsi la complexité de la caractérisation du Se<sub>4</sub>.



**Fig. 3.12 :** Évolution de la transmission des guides d'onde en fonction de la longueur d'onde pour différentes longueurs de guide. Les dimensions des guides sont  $h=2,65 \mu\text{m}$  et  $w= 6 \mu\text{m}$  avec les longueurs 17,3, 19,3, 21,3 et 23,3 mm avec des guides de composition Se<sub>4</sub> sur Se<sub>2</sub>

#### b) Pertes de propagation

À partir des courbes de transmission de la *figure 3.12*, on se fixe sur une longueur d'onde comme illustré sur la *figure 3.13a*, et on trace la courbe de la transmission en fonction de la longueur des guides (*Fig. 3.13b*). Le comportement du signal suit la loi de Beer-Lambert :

$$P(\lambda) = P_1(\lambda) e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{\text{waveguide}})} e^{-(\alpha(\lambda) L_{\text{waveguide}})} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Avec  $P_1$  l'amplitude initiale,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption,  $\Gamma$  le facteur de confinement externe,  $C$  la concentration de l'analyte,  $\alpha$  les pertes de propagation et  $L_{\text{waveguide}}$  la longueur du guide d'onde. Étant donné qu'aucun analyte spécifique n'est ciblé dans la mesure, le terme lié à l'absorption est négligeable devant celui des pertes de propagation ( $\epsilon \Gamma C \ll \alpha$ ). De plus, les concentrations des molécules présentes

dans l'air ambiant ne varient pas de manière significative pendant les mesures. Ainsi, le terme représentant l'absorption dans l'équation 3.1 peut alors être inclus dans  $P_1(\lambda)$ . Le signal optique de sortie devient alors :

$$P(\lambda) = P_0(\lambda) e^{-(\alpha(\lambda) L_{\text{waveguide}})} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

Un ajustement suivant l'équation 3.2 est appliqué sur les points de mesures sur la figure 3.13b. À partir de ces points, on extrait les pertes de propagation dans un premier temps en  $\text{cm}^{-1}$ . C'est le paramètre « b » dans l'expression du fit. L'incertitude totale sur les pertes de propagation est calculée, en utilisant la méthode de propagation des incertitudes, qui prend en compte les incertitudes de l'ajustement  $\sigma_{\text{Ajustement}}$  ainsi que les barres d'erreurs liées à la stabilité de la source laser  $\sigma_{\text{Stabilité}}$  déjà caractérisées dans le point 2.3.3. L'expression suivante est utilisée systématiquement dans la suite de ce manuscrit pour calculer l'incertitude totale sur les pertes de propagation :

$$\sigma_{\text{Pertes}}(\lambda) = \alpha(\lambda) \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\text{Ajustement}}(\lambda)}{\alpha(\lambda)}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\text{Stabilité}}}{P_0}\right)_{\text{moyenne sur } \lambda}^2} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

Examinons en détail l'analyse de la mesure des pertes de propagation pour  $\lambda = 4,18 \mu\text{m}$ . Selon la figure 3.13b,  $P_0=16 \text{ mV}$  et l'ajustement présente des pertes  $\alpha = 2,62 \text{ cm}^{-1} = 11,37 \text{ dB.cm}^{-1}$ , avec une incertitude  $\sigma_{\text{Ajustement}} = 0,25 \text{ cm}^{-1} = 1,06 \text{ dB.cm}^{-1}$ , tandis que  $\sigma_{\text{Stabilité}} = 0,9 \text{ mV}$  (comme mentionné dans la section 2.3.3). L'application numérique de l'équation 3.3 donne ainsi  $\sigma_{\text{Pertes}} = 1,24 \text{ dB.cm}^{-1}$ . Ainsi, on peut exprimer  $\alpha = 11,37 \pm 1,24 \text{ dB.cm}^{-1}$  à  $\lambda = 4,18 \mu\text{m}$ .

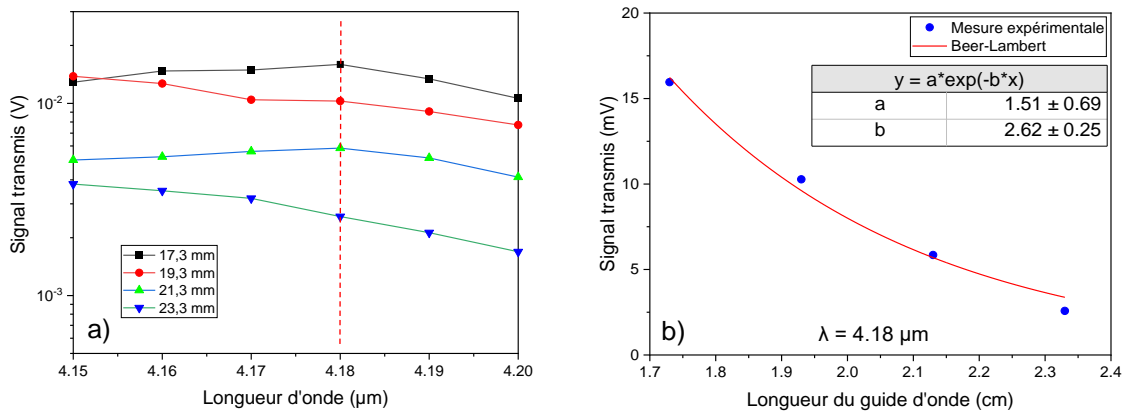


Fig. 3.13 : a) Zoom sur les courbes de transmission autour de  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ . b) transmission en fonction de la longueur de guide pour  $\lambda = 4,18 \mu\text{m}$ , avec un fit en Beer-Lambert qui donne de pertes de  $2,62 \text{ cm}^{-1}$  qui correspond à  $11,37 \text{ dB.cm}^{-1}$ .

Cette opération est répétée pour l'ensemble des longueurs d'onde scannées de 4,0 à 4,6  $\mu\text{m}$ . Les valeurs de pertes de propagation déduites à partir des ajustements sont ensuite converties en  $\text{dB.cm}^{-1}$  et tracées en fonction de la longueur d'onde sur la figure 3.14. La qualité du signal mesuré avec le composé  $\text{Se}_4$  ne permet pas une mesure très précise des pertes de propagation. Pour obtenir des valeurs de pertes fiables, une propagation monomode est essentielle.

L'analyse de la figure 3.14 révèle des pertes de propagation situées entre 6 et 8  $\text{dB/cm}$  dans la plage de longueurs d'onde allant de 4 à 4,15  $\mu\text{m}$ . Au-delà de 4,15  $\mu\text{m}$ , nous observons une augmentation des valeurs de pertes, atteignant jusqu'à 12  $\text{dB/cm}$ . Ces pertes diminuent ensuite pour osciller entre 7 et 10  $\text{dB/cm}$  à des longueurs d'onde entre 4,3 à 4,6  $\mu\text{m}$ . Les barres d'erreur significatives obtenues ici peuvent s'expliquer par l'épaisseur importante des guides d'onde par rapport à celles requises pour une propagation monomode.

Les pertes de propagation, mesurées en utilisant la composition  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$ , sont plus élevées que ce qui est rapporté dans la littérature pour des longueur autour de 4,23  $\mu\text{m}$  [65,74,185]. Cette augmentation

des pertes pourrait s'expliquer par la présence d'impuretés lors de la synthèse des verres, mais elle pourrait également être liée à la diffusion causée par la rugosité des flancs des structures guidantes [242].

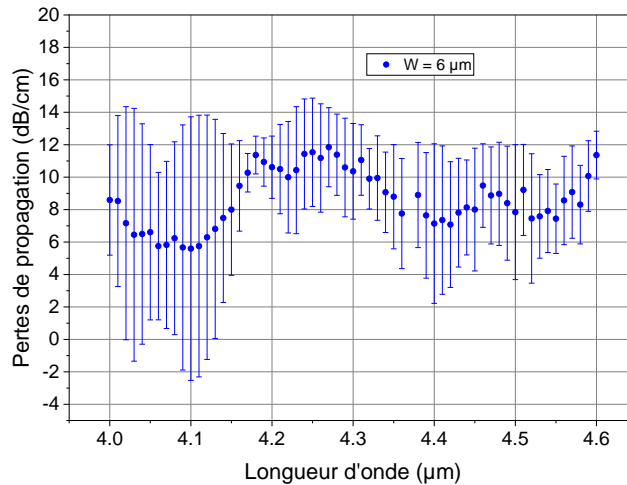


Fig. 3.14 : Pertes de propagation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde de 6 μm de largeur avec des guides de composition  $Se_4$  sur  $Se_2$

#### 3.4.1.2 Mesure des pertes de propagation autour de 7,7 μm

Pour des longueurs d'onde supérieures nous n'avons plus de propagation possible avec les échantillons déjà fabriqués pour des longueurs d'onde autour de 4,23 μm. Pour cela, plusieurs échantillons sont fabriqués et testés en variant les dimensions des guides jusqu'à obtenir une propagation monomode autour de 7,7 μm conformément aux cartographies déjà présentées dans le point 3.2.1.

##### a) Transmission des guides d'onde

Des guides d'onde de différentes longueurs variant de 11,2 à 16,2 mm avec une épaisseur de 2,5 μm et une largeur de 6 μm sont utilisés pour la caractérisation de la plateforme  $Se_4$  sur  $Se_2$ . Avant d'effectuer les acquisitions avec le détecteur MCT, nous avons également installé la Caméra Thermique Optris sur le banc de caractérisation car nous travaillons dans sa plage de transparence. Le profil d'intensité lumineuse après la transmission dans le guide est ainsi visualisé sur cette caméra comme le montre la figure 3.15.

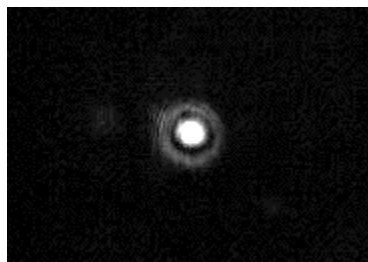


Fig. 3.15 : Image prise par la caméra thermique Optris du profil d'intensité lumineuse du signal à la sortie du guide d'onde obtenue à  $\lambda = 7,4 \mu\text{m}$

Les QCL 2 et 3 sont utilisés pour caractériser cet échantillon. Le signal mesuré autour de 7 et 8 μm avec la composition  $Se_4$  semble décroître très vite en fonction de la longueur des guides utilisés. Très peu de signal parvient jusqu'au détecteur sur les bords des plages de fonctionnement des QCL, ce qui explique la discontinuité des courbes sur la figure 3.16. Nous observons ainsi une transparence sur une plage de longueurs d'onde allant de 7 à 8,2 μm. Au-delà, le signal est noyé dans le bruit de fond.

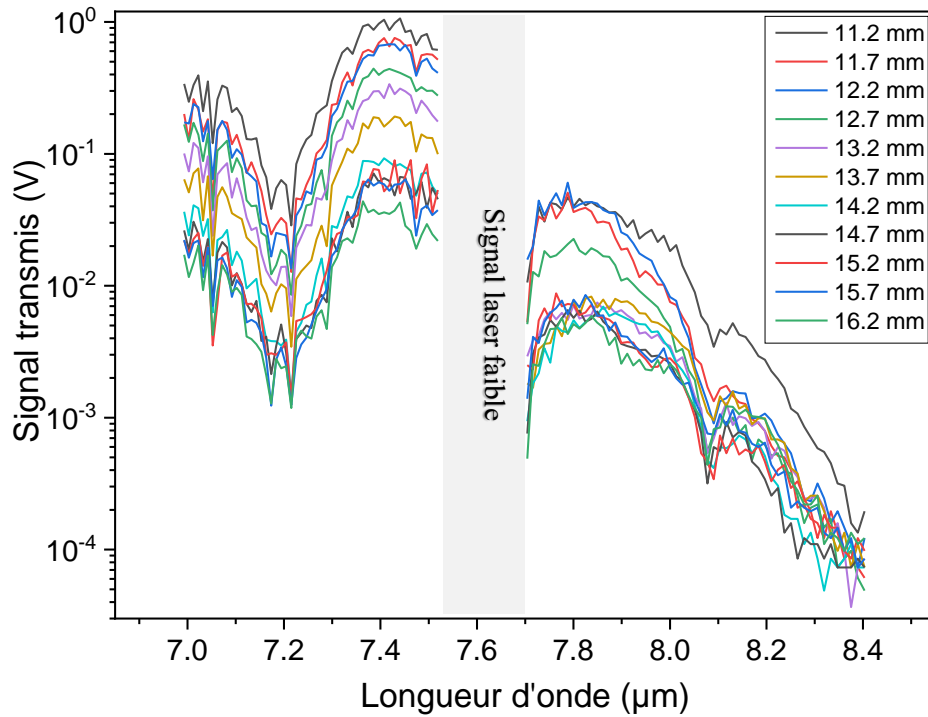


Fig. 3.16 : Évolution de la transmission des guides d'onde en fonction de la longueur d'onde pour différentes longueurs de guide. Les dimensions des guides sont  $h=2,5 \mu\text{m}$  et  $w=6 \mu\text{m}$  avec les longueurs 11,2, 11,7, 12,2, 12,7, 13,2, 13,7, 14,2, 14,7, 15,2, 15,7, 16,2 mm avec des guides de composition  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$

### b) Pertes de propagation

Les pertes de propagation sont ensuite déterminées à partir des signaux transmis par les guides d'onde de différentes longueurs, pour des longueurs d'onde comprises entre 7 et 8,4  $\mu\text{m}$ . La figure 3.17 montre des pertes de propagation significatives dans cette gamme de longueur d'onde, en comparaison avec les pertes mesurées autour de 4  $\mu\text{m}$ . Ces pertes varient entre 27 et 36 dB/cm sur une plage de longueur d'onde de  $\lambda = 7$  à 7,5  $\mu\text{m}$ , avec un pic autour de  $\lambda = 7,2 \mu\text{m}$ . Un plateau est observé entre  $\lambda = 7,34$  et 7,51  $\mu\text{m}$  avec des valeurs d'environ 28 dB/cm. Les faibles signaux de transmission entre  $\lambda = 7,5$  et 7,7  $\mu\text{m}$  n'ont pas permis d'extraire des valeurs de pertes de propagation. À partir de 7,71  $\mu\text{m}$ , le signal

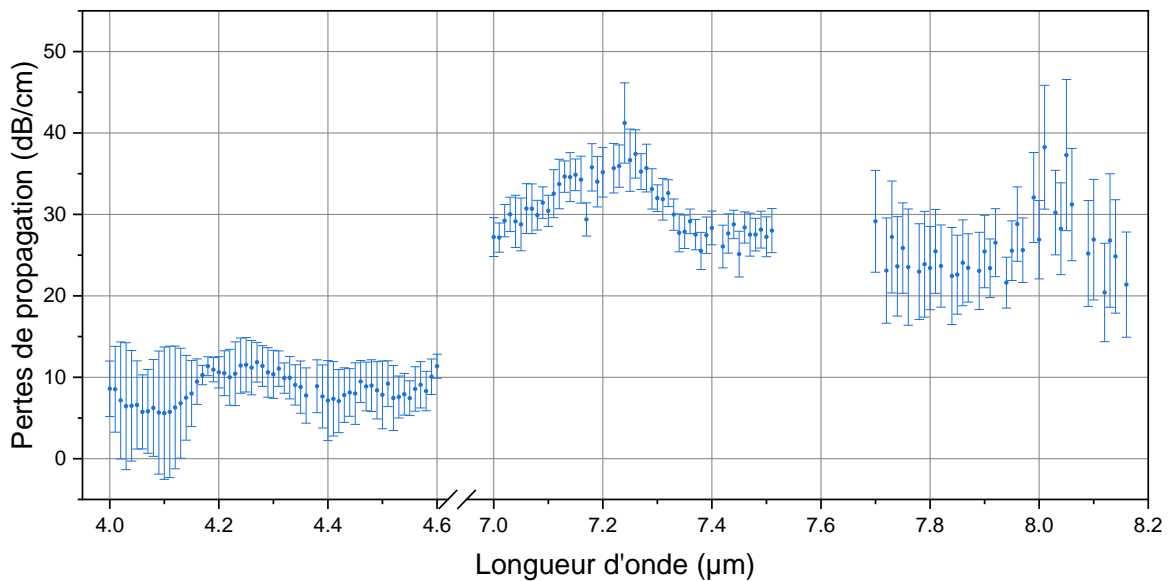


Fig. 3.17 : Pertes de propagation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde de 6  $\mu\text{m}$  de largeur avec des guides de composition  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$

retrouve de nouveau un niveau exploitable, ce qui permet de mesurer des pertes fluctuantes comprises entre 23 et 30 dB/cm, mais avec des barres d'erreur importantes avant de subir une atténuation drastique vers  $\lambda = 8,16 \mu\text{m}$ .

Les pertes de propagation relevées avec la composition  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$  sont nettement élevées par rapport à la littérature [152]. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce manuscrit, notamment lors de la comparaison avec la composition  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$ .

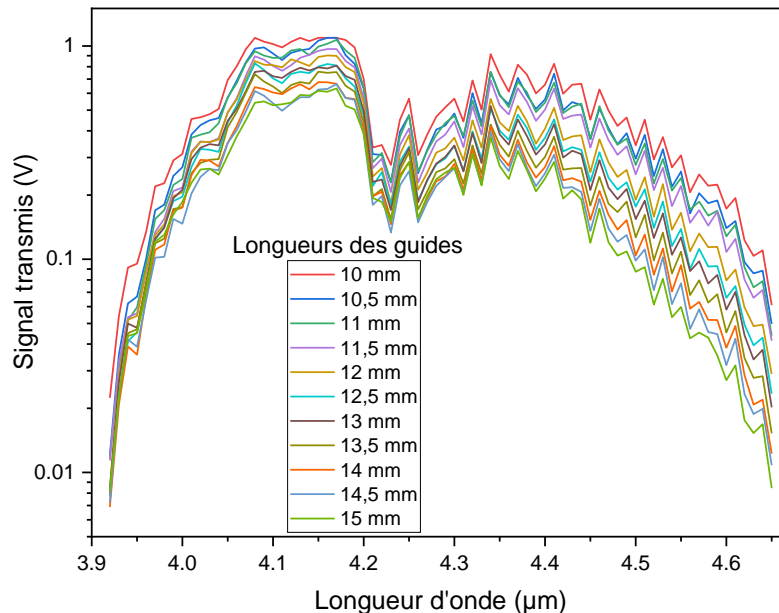
### 3.4.2 $\text{Se}_6$ sur $\text{Se}_2$

De manière similaire à la caractérisation de la plateforme  $\text{Se}_4$  sur  $\text{Se}_2$ , nous allons maintenant caractériser la plateforme  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$ . Rappelons ici les deux compositions des deux matériaux  $\text{Se}_4$  comme  $\text{Ge}_{19,5}\text{Sb}_{25}\text{Se}_{62,5}$  et  $\text{Se}_6$  comme  $\text{Ge}_{12,6}\text{Sb}_{25,2}\text{Se}_{62,2}$ . Nous avons comparé les pertes de propagations et les plages de transmission des deux composition  $\text{Se}_6$  et  $\text{Se}_4$ .

#### 3.4.2.1 Mesure des pertes de propagation autour de $4,23 \mu\text{m}$

##### a) Transmission des guides d'onde

Un échantillon en  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$  destiné à propager la lumière autour de  $4,23 \mu\text{m}$  est mis en forme, sur la base des cartographies pour assurer une propagation monomode. L'épaisseur de la couche guidante  $\text{Se}_6$  est égale à  $1,2 \mu\text{m}$ . Les guides de  $4 \mu\text{m}$  de largeur sont caractérisés. Les transmissions des différentes longueurs des guides, de 10 mm à 15 mm et espacés de 0,5 mm, sont tracées en fonction de la longueur d'onde sur la *figure 3.18*. L'intensité du signal initial est faible en raison des limitations de la source laser, elle ne devient suffisamment puissante qu'à partir de  $\lambda = 3,95 \mu\text{m}$ . On s'attend à ce que les



**Fig. 3.18 :** Évolution de la transmission des guides d'onde en fonction de la longueur d'onde pour différentes longueurs de guide. Les dimensions des guides sont  $h=1,2 \mu\text{m}$  et  $w=4 \mu\text{m}$  avec les longueurs 10, 10,5, 11, 11,5, 12, 12,5, 13, 13,5, 14, 14,5, 15 mm avec des guides de composition  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$

incertitudes lors de l'extraction des pertes soient relativement plus importantes avant  $\lambda = 4 \mu\text{m}$ . On

observe également que les signaux sont plus densément répartis au début et au milieu de la courbe, tandis qu'ils deviennent progressivement plus espacés au-delà de  $\lambda = 4,3 \mu\text{m}$ . Cette tendance prédit une augmentation des pertes de propagation dans cette plage de longueurs d'onde. Comme mentionné lors de la description du montage du banc de caractérisation au *point* 2.3.2, une partie du chemin optique parcourt plus d'un mètre en espace libre. Cette distance est suffisamment longue pour que l'absorption du  $\text{CO}_2$  présent dans l'air ambiant apparaisse sur les courbes de transmission. Effectivement, les raies d'absorption du  $\text{CO}_2$  à  $4,23$  et  $4,28 \mu\text{m}$  sont observées sur la *figure* 3.18. Cependant, comme la concentration du  $\text{CO}_2$  reste constante tout au long des acquisitions, elle n'affecte pas la mesure des pertes de propagation.

### b) Pertes de propagation

La *figure* 3.19 montre des pertes de propagation qui fluctuent entre  $5$  et  $7 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  sur le début de la courbe jusqu'à  $4,03 \mu\text{m}$ , avec des barres d'erreur relativement grandes. Cette variation est attribuée à la faible puissance de la source laser dans cette plage de longueur d'onde. Entre  $4,08$  et  $4,22 \mu\text{m}$ , les pertes se stabilisent avec des valeurs comprises entre  $5,2$  et  $5,4 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Cependant, une augmentation des pertes est observée à partir de  $4,23 \mu\text{m}$ , passant de  $6 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $16 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $4,65 \mu\text{m}$ . Des travaux sur les fibres optiques en verres de chalcogénure contenant du sélénium, qui ont rapporté l'observation d'un pic d'absorption correspondant à la liaison Se-H autours de  $\lambda = 4,6 \mu\text{m}$ . Ces impuretés liées à l'hydrogène, présentes en ppm, persistent dans le verre même après une purification par plusieurs distillations [238,239].

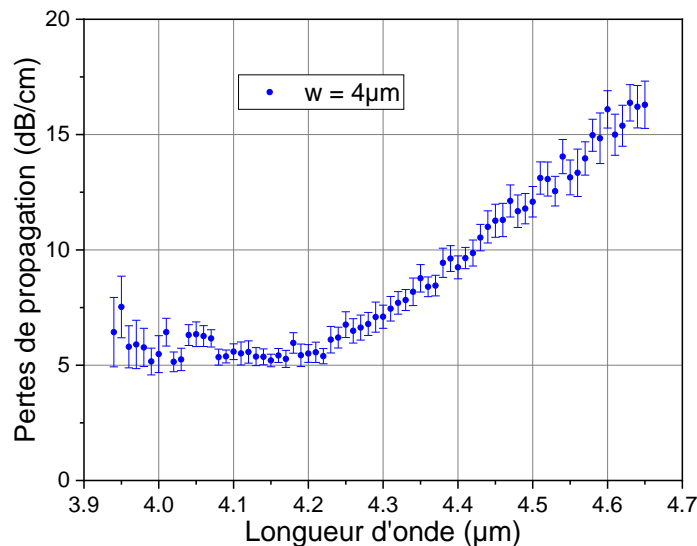


Fig. 3.19 : Pertes de propagation en  $\text{dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde de  $4 \mu\text{m}$  de largeur avec la composition  $\text{Se}_6$

### c) Répétabilité de la mesure des pertes de propagation

Dans le but de confirmer les valeurs des pertes de propagation pour le couple  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$ , un second échantillon a été fabriqué avec les mêmes dimensions. Les mesures de pertes ont été effectuées sur les guides d'onde de  $4 \mu\text{m}$  de largeur. Les valeurs obtenues sont ensuite comparées avec les guides de même dimension caractérisés précédemment, comme illustré sur la *figure* 3.20. Les courbes présentent globalement une tendance similaire, mais avec de légères différences. Les valeurs de pertes obtenues avec le deuxième échantillon sont légèrement plus faibles dans la plage de  $3,98$  à  $4,12 \mu\text{m}$ , avec des valeurs de pertes oscillant entre  $3$  et  $5 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Ces valeurs convergent ensuite avec les données de la première mesure jusqu'à  $4,37 \mu\text{m}$ . Cependant, au-delà de cette longueur d'onde, elles les dépassent, atteignant presque  $20 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$  à  $4,6 \mu\text{m}$ . La différence entre les deux profils des pertes de propagation peut être liée à de légers changements dans les conditions de mise en forme des guides d'onde,

notamment lors de la gravure des couches, étant donné qu'ils ont été fabriqués à deux moments distincts, séparés par une période de deux mois.

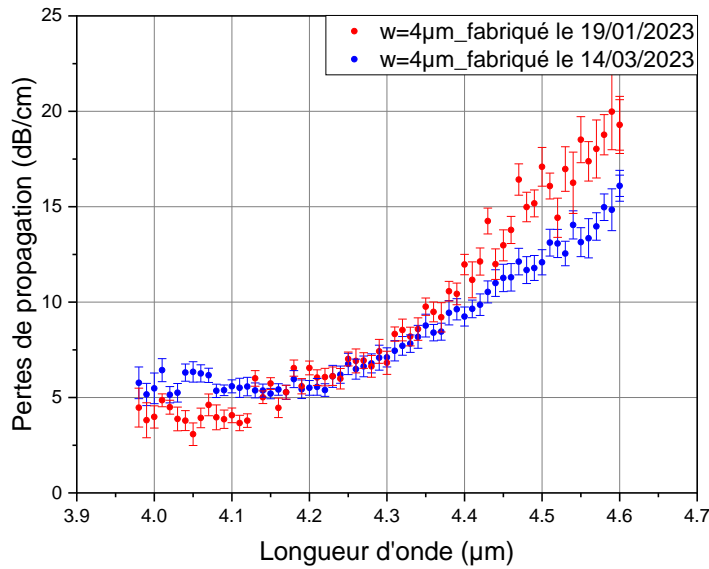


Fig. 3.20 : Pertes de propagation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde de largeur  $w = 4 \mu\text{m}$  sur deux échantillons avec la composition  $\text{Se}_6$  issus de deux substrats Si différents

#### d) Pertes de propagation en fonction de la dimension des guides d'onde

Un procédé de fabrication a été appliqué sur un même substrat Si contenant une couche de confinement de  $5 \mu\text{m}$  en  $\text{Se}_2$  et une couche guidante de  $1,2 \mu\text{m}$  en  $\text{Se}_6$  pour obtenir quatre séries de guides d'onde de largeurs  $w = 3, 4, 5$  et  $6 \mu\text{m}$ , avec une épaisseur constante  $h = 1,2 \mu\text{m}$ . Nous avons comparé la transmission de ces guides d'onde pour une longueur de propagation de  $1 \text{ cm}$ , comme illustré sur la figure 3.21. Une bonne corrélation a été observée entre les guides de  $4$  et  $5 \mu\text{m}$  de largeur, qui présentent des courbes de transmission pratiquement identiques. Cependant, le guide avec une largeur  $w = 6 \mu\text{m}$  montre une légère diminution de l'amplitude de la transmission à partir de  $\lambda = 4,08 \mu\text{m}$ , qui devient plus importante à partir de  $\lambda = 4,25 \mu\text{m}$ . En ce qui concerne le guide de largeur  $w = 3 \mu\text{m}$ , une baisse progressive de la transmission a été observée à partir de  $\lambda = 4,2 \mu\text{m}$ , qui s'est poursuivie jusqu'à atteindre des niveaux proches du bruit du détecteur à  $\lambda = 4,5 \mu\text{m}$ .

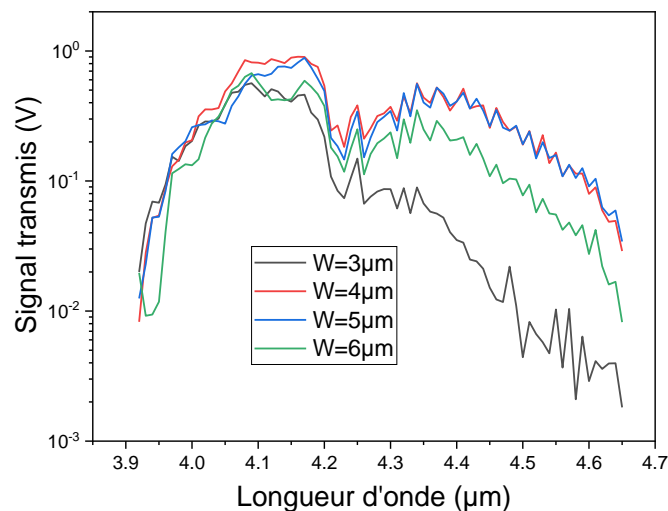


Fig. 3.21 : Comparaison de la transmission des guides d'onde d'épaisseur  $h=1,2 \mu\text{m}$  et de largeur  $w=3, 4, 5$  et  $6 \mu\text{m}$  pour une longueur de propagation de  $1 \text{ cm}$  sur une plage de longueur d'onde de  $3,9$  à  $4,65 \mu\text{m}$

Les cartographies présentées au *point 3.2.2* indiquent que pour une épaisseur de guide  $h = 1,2 \mu\text{m}$ , les largeurs de guide optimales pour une propagation monomode se situent autour de 4 et 5  $\mu\text{m}$ . Cependant, un guide avec une largeur  $w = 3 \mu\text{m}$  se trouve dans une zone limite de propagation pour le mode TE et dans la zone de non-propagation pour le mode TM. Ainsi, une largeur de 3  $\mu\text{m}$  ne suffit pas à assurer une propagation efficace pour les longueurs d'onde de travail, ce qui explique la diminution du signal observée lors des mesures de transmission.

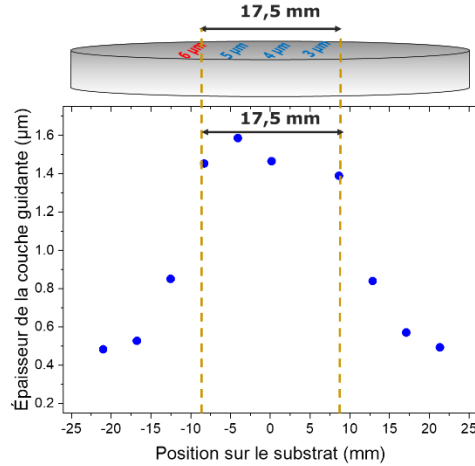


Fig. 3.22 : Exemple de mesure de l'épaisseur d'une couche guidante au FTIR avec un déplacement rectiligne sur l'échantillon en ChGs

La baisse de la transmission observée avec le guide de  $w = 6 \mu\text{m}$  par rapport aux guides de largeur  $w = 4$  et  $5 \mu\text{m}$  sur la *figure 3.21* peut être attribuée à un défaut d'homogénéité de l'épaisseur de la couche déposée lors de la pulvérisation cathodique. La *figure 3.22* montre un exemple de mesure d'épaisseur sur un échantillon avec une couche guidante en  $\text{Se}_4$ . Cette figure révèle que la zone d'homogénéité se situe à l'intérieur d'un diamètre de 2 cm. Lors de la mise en forme des échantillons en  $\text{Se}_6$  caractérisés ici, l'alignement des motifs du masque de photolithographie sur le substrat lors du procédé de fabrication a été effectué de manière à ce que la série contenant les guides avec la largeur  $w = 4 \mu\text{m}$  se trouve au centre. Cela implique que l'épaisseur  $h = 1,2 \mu\text{m}$  est plus ou moins respectée pour les séries de guides avec  $w = 3, 4$  et  $5 \mu\text{m}$ , qui sont contenus dans une aire de diamètre inférieur à 2 cm (*Fig. 3.22*). En revanche, les guides ayant une largeur  $w = 6 \mu\text{m}$  sont situés en dehors de la zone d'homogénéité, ce qui engendre une épaisseur inférieure à l'épaisseur optimale.

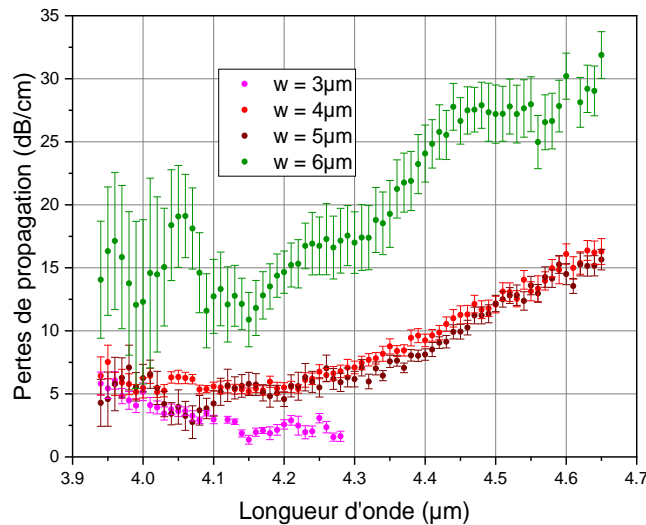


Fig. 3.23 : Pertes de propagation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde pour différentes largeurs de guide  $w = 3, 5, 4$  et  $6 \mu\text{m}$  en  $\text{Se}_6$ . b) projection des dimensions des guides utilisée sur la cartographie du mode TE pour  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$



La figure 3.23 présente une comparaison des pertes de propagation avec les guides d'onde de différentes largeurs  $w = 3, 5, 4$  et  $6 \mu\text{m}$ . Les dimensions de ces guides sont également projetées sur les cartographies du facteur de confinement externe à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , déterminant la zone de propagation monomodale comme le montre la figure 3.24. Les courbes obtenues avec des largeurs de  $4 \mu\text{m}$  et  $5 \mu\text{m}$  se superposent presque de  $\lambda = 4,1 \mu\text{m}$  à  $\lambda = 4,65 \mu\text{m}$ , confirmant ainsi la répétabilité et la fiabilité de la caractérisation avec le banc MIR. Leurs dimensions les placent dans une zone de propagation monomode sur la cartographie.

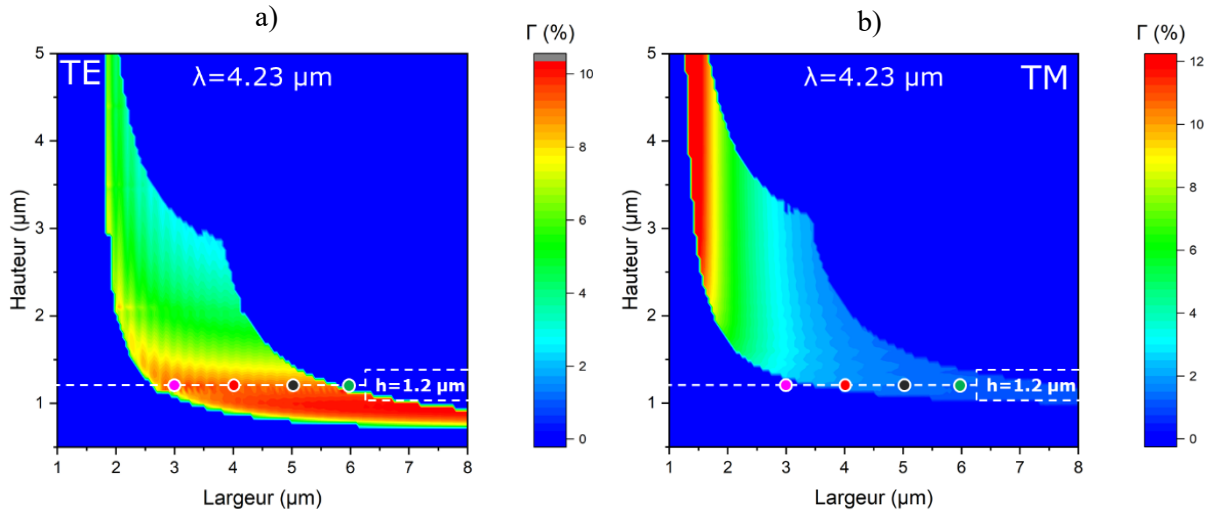


Fig. 3.24 : Projection des dimensions des guides utilisés pour  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  sur la cartographie du mode a) TE b) TM

Les pertes sont significativement plus élevées pour les guides de  $6 \mu\text{m}$  de largeur, ce qui confirme l'observation faite lors de l'analyse de la courbe de transmission présentée à la figure 3.21. La série de guides de  $6 \mu\text{m}$  de largeur se trouve probablement dans une zone où l'épaisseur varie fortement d'un guide à un autre (Fig 3.22), ce qui peut expliquer l'apparition de barres d'incertitude plus importantes par rapport aux autres largeurs. Concernant les guides de  $3 \mu\text{m}$  largeur, le comportement de la courbe pour des longueurs d'onde inférieure à  $4,1 \mu\text{m}$  est plus au moins similaire à la courbe avec  $w = 4 \mu\text{m}$ . Par contre pour des longueurs d'onde plus élevées, les pertes de propagation sont plus faibles et se situent entre  $1,6$  et  $3 \text{ dB}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Le signal est tellement faible que le calcul des pertes n'est pas possible au-delà de  $4,28 \mu\text{m}$ . Cette atténuation peut s'expliquer par la position de ces guides dans les cartographies, où l'on constate qu'ils sont placés sur la limite de propagation du mode fondamental pour le mode TE et dans la zone de non-propagation pour le mode TM.

### 3.4.2.2 Mesure des pertes de propagation autour de $7,7 \mu\text{m}$

#### a) Transmission des guides d'onde

Un échantillon en  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$  est fabriqué avec une épaisseur de  $1,9 \mu\text{m}$  pour la couche guidante, soit légèrement inférieure à celle prévue dans la simulation ( $2,1 \mu\text{m}$ ). Cependant, cette épaisseur satisfait également les conditions pour une propagation monomodale pour le mode TE selon les cartographies déjà simulées. Les guides de  $8 \mu\text{m}$  de largeur sont caractérisés. Les transmissions des différentes longueurs des guides, de  $10,63 \text{ mm}$  à  $15,63 \text{ mm}$  et espacés de  $0,5 \text{ mm}$ , sont tracées sur la figure 3.25. Vu la large gamme de transparence disponible jusqu'à  $9 \mu\text{m}$ , les QCL 2, 3, 4 du laser ont été sollicités pour tracer la courbe. Cependant, le QCL 1 n'a pas été utilisé, car la propagation autour de  $4 \mu\text{m}$  est multimode pour ces dimensions de guide.

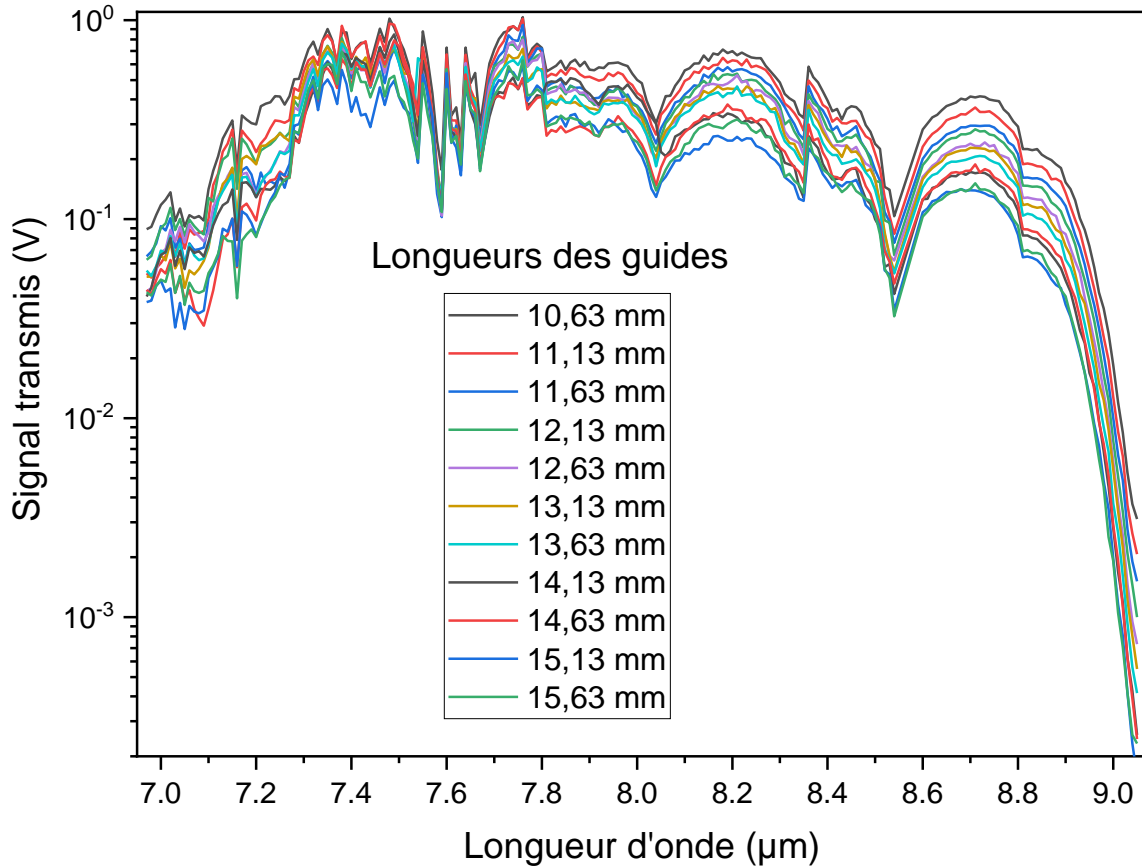


Fig. 3.25 : Évolution de la transmission des guides d'onde en fonction de la longueur d'onde pour différentes longueurs de guide. Les dimensions des guides sont  $h=1,9 \mu\text{m}$  et  $w=8 \mu\text{m}$  avec les longueurs 10,63, 10,13, 11,63, 12,13, 12,63, 13,13, 13,63, 14,13, 14,63, 15,13, 15,63 mm

Le comportement monomodal peut être également déduit d'un point de vue expérimental en examinant les courbes de transmission des différentes longueurs de guides. L'observation de la même signature spectrale d'un guide à l'autre avec un minimum de croisement entre les tracés est un signe d'une propagation monomodale. En outre, une superposition entre les tracés peut signifier que les pertes sont très faibles et qu'il faudrait augmenter l'écart entre les longueurs de guide pour mesurer correctement les pertes de propagation. La figure 3.25 montre des tracés qui présentent des chevauchements entre  $\lambda = 7$  et  $7,5 \mu\text{m}$ , prédisant ainsi des pertes de propagation avec des valeurs d'incertitudes légèrement plus élevées. Cela peut être attribué à une faible contribution d'un mode supérieur, qui semble négligeable lors du calcul des pertes de propagation. Cette contribution diminue progressivement avec l'augmentation de la longueur d'onde. Ensuite, les tracés semblent se superposer vers  $\lambda = 7,6 \mu\text{m}$ , indiquant des valeurs de pertes très faibles. Par conséquent, on s'attend à ce que le minimum des pertes se situe à cette longueur d'onde. On observe également un écartement entre les tracés à partir de  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ , qui est signe d'une augmentation des pertes. Ensuite, les courbes montrent moins de croisement de  $\lambda = 8$  à  $9 \mu\text{m}$ , on s'attend à des barres d'erreur moins importantes que pour le reste de la courbe.

### b) Pertes de propagation

De la même manière que pour les pertes de propagation autour de  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , nous avons mesuré les pertes à partir des données de la courbe de la figure 3.26 pour des longueurs d'onde plus élevées. Un ajustement suivant la loi de Beer-Lambert est appliqué sur chaque longueur d'onde scannée sur les 11 points de mesures correspondant aux différentes longueurs de guide. Les valeurs des pertes de propagation ainsi que leurs barres d'erreur sont tracées en fonction de la longueur d'onde sur la figure

3.26. Les valeurs des pertes de propagation varient le long de la courbe. Au début de la plage de longueurs d'onde, vers  $\lambda = 7 \mu\text{m}$ , les pertes sont d'environ 6 dB/cm. Elles augmentent ensuite pour atteindre un pic autour de 10 dB/cm à  $\lambda = 7,2 \mu\text{m}$ . Les pertes diminuent pour atteindre des valeurs d'environ 2 à 3 dB/cm, avec un minimum de 2,52 dB/cm à  $\lambda = 7,58 \mu\text{m}$ . Ensuite, elles augmentent pour se stabiliser sur un plateau entre  $\lambda = 7,71$  et  $8,04 \mu\text{m}$ , avec des valeurs de pertes autour de 5,5 dB/cm. Un second plateau est observé entre  $\lambda = 8,05$  et  $8,55 \mu\text{m}$ , avec des pertes variant entre 7 et 8 dB/cm. La coupure observée dans la courbe entre  $8,55$  et  $8,6 \mu\text{m}$  est due à la faible puissance de la source laser. Cette plage de longueurs d'onde coïncide avec la fin de la plage couverte par le QCL3 et le début de la plage couverte par le QCL4. Enfin, les pertes augmentent d'une manière progressive à partir de  $\lambda = 8,51 \mu\text{m}$ , passant de 9 à 13 dB/cm pour  $\lambda = 8,9 \mu\text{m}$ . Les valeurs de pertes de propagation sont étroitement liées à l'état de rugosité des flancs des structures guidantes. Étant donné que la propagation est monomodale, une partie du mode optique interagit fortement avec les surfaces définies par le guide d'onde et le substrat. Une rugosité importante au niveau de ces surfaces peut entraîner des pertes de propagation importantes.



Fig. 3.26 : Pertes de propagation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde de 8  $\mu\text{m}$  de largeur avec la composition  $\text{Se}_6$

### c) Fluoropolymère

En plus de la rugosité des flancs des structures guidantes, la variation des pertes de propagation peut être attribuée à la présence de substances chimiques sur les guides d'onde [192], en particulier des résidus de fluoropolymère, qui absorbent la lumière autour de la longueur d'onde de travail [245]. Ces fluoropolymères se déposent sur les structures guidantes pendant le processus de gravure sèche en salle blanche. L'absorption de ces fluoropolymères a déjà été démontrée dans la littérature par *Ma et al.* [181], qui ont utilisé un guide d'onde  $\text{Ge}_{11,5}\text{As}_{24}\text{Se}_{64,5}$ . Les valeurs de pertes de la figure 3.26 sont superposées avec les valeurs de la littérature concernant l'influence des fluoropolymères, comme illustré sur la figure 3.27 (sur une échelle arbitraire de pertes de propagation). La tendance des pertes est décalée entre 7 et 7,2  $\mu\text{m}$ , mais elle est la même à partir de 7,4  $\mu\text{m}$ . La différence entre les courbes est due au fait que la composition précise des résidus de fluoropolymères peut varier, ce qui entraîne une réponse en absorption

différente aux différentes longueurs d'onde. Il est intéressant de réfléchir aux procédés de gravure en salle blanche en utilisant moins de gaz fluorés pour s'affranchir de cette fine couche de fluopolymère. Une étude en cours de réalisation au sein de notre groupe qui a pour but d'introduire l'argon lors de l'étape de gravure des structures guidantes, pour réduire cette couche de fluopolymère.

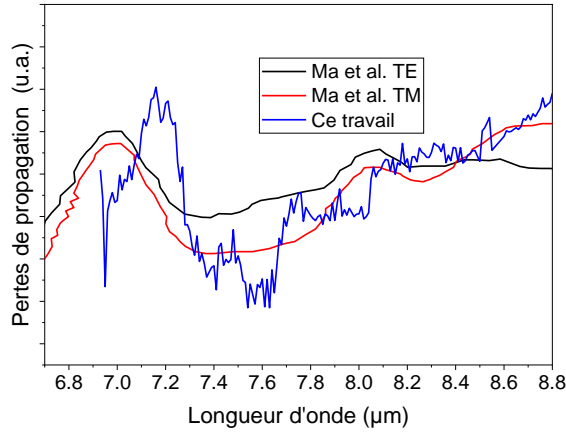


Fig. 3.27 : Comparaison de la signature spectrale des pertes de propagation sur une échelle arbitraire en fonction de la longueur d'onde entre ce travail et ceux de la ref [181].

#### d) Mesure des pertes de propagation sur plusieurs échantillons

Les mesures des pertes de propagation ont été effectuées sur différents échantillons (figure 3.28), numérotés 1, 2 et 3, dont les couches ont été déposées par pulvérisation en utilisant la même cible de verres de chalcogénure. Malgré les variations d'un échantillon à l'autre, l'allure globale des pertes est similaire avec, à chaque fois, un pic autour de  $\lambda = 7,2 \mu\text{m}$ , suivi d'une diminution des valeurs de pertes jusqu'à atteindre un minimum entre  $\lambda = 7,4$  et  $7,6 \mu\text{m}$ , puis d'une augmentation progressive. Comme la mise en forme de ces échantillons est espacée de quelques semaines d'un échantillon à l'autre, les différences observées dans l'allure des courbes peuvent s'expliquer par l'état des bâts de dépôt et de gravure, qui peuvent présenter des niveaux de propreté différents vis-à-vis des impuretés. Cependant, nous avons observé une bonne répétabilité des pertes de propagation dans la plage de longueurs d'onde consacrée à la transduction, qui se situe entre  $7,2$  et  $7,7 \mu\text{m}$ .

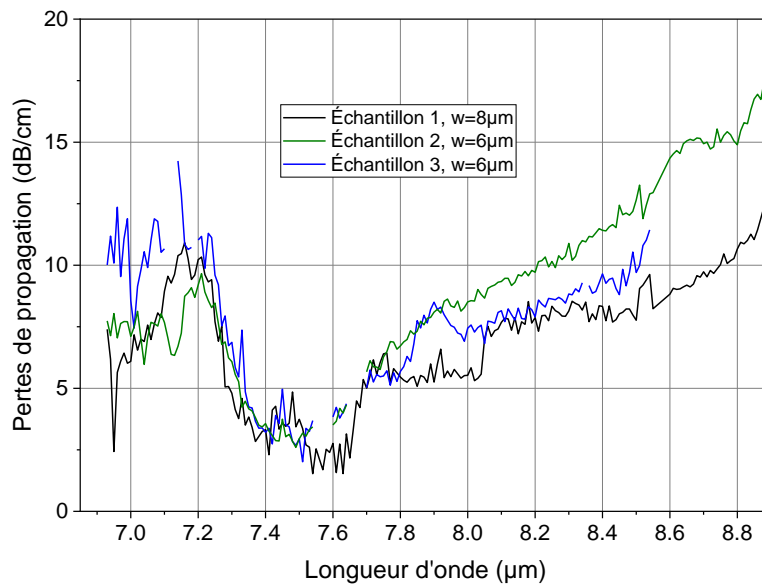


Fig. 3.28 : Comparaison des pertes de propagation en dB/cm en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde avec la composition  $\text{Se}_6$  issus de 3 échantillons différents.

e) Vieillessement

Nous avons à notre disposition un échantillon en verres de chalcogénure avec une couche de 2  $\mu\text{m}$  de  $\text{Se}_6$  sur une couche de 5  $\mu\text{m}$  de  $\text{Se}_2$ . Le dépôt des couches par pulvérisation a été effectué en 2015. Nous avons appliqué en fin 2021 un processus de fabrication en salle blanche pour mettre en forme des guides d'onde à partir de ces couches qui avaient plus de 6 ans. La caractérisation des guides d'onde s'est effectuée à la fin de leur fabrication.

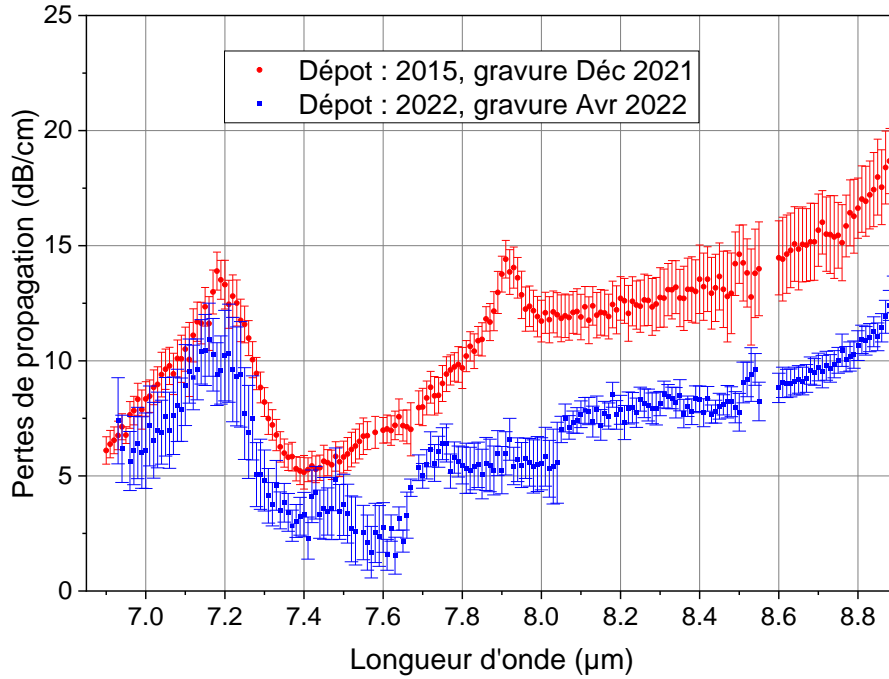


Fig. 3.29 : Comparaison des pertes de propagation entre deux échantillons  $\text{Se}_6$  sur  $\text{Se}_2$ . Le dépôt par pulvérisation cathodique a été effectué en 2015, et la gravure et la caractérisation en 2021 pour le premier. Le dépôt pour le second est effectué en 2022 ainsi que la gravure et la caractérisation.

Nous avons tracé les pertes de propagation des guides de 12  $\mu\text{m}$  de large. Nous avons comparé ces pertes avec celles obtenues avec un échantillon récent (Fig 3.29). L'échantillon le plus âgé présente des valeurs de perte plus élevées, cependant, la forme générale de la courbe reste similaire, en particulier dans la plage de longueurs d'onde entre 7 et 7,4  $\mu\text{m}$ . Ensuite l'écart entre les deux mesures augmente passant de moins de 2 dB/cm à plus de 5 dB/cm. On remarque l'apparition d'un nouveau pic autour de 7,9  $\mu\text{m}$ , qui n'est pas observable avec les échantillons plus récents. Ce dernier correspond l'absorption de la liaison Ge-O déjà rapportée dans une étude sur des fibres optiques composées des mêmes éléments chimiques que les structures guidantes caractérisées dans ce travail [246].

### 3.4.3 Comparaison $\text{Se}_4$ et $\text{Se}_6$

D'un point de vue expérimental, il est clair que la qualité optique des deux compositions,  $\text{Se}_6$  et  $\text{Se}_4$ , diffère considérablement dans le domaine du moyen infrarouge. La caractérisation optique des échantillons en  $\text{Se}_6$  a donné des résultats qui se rapprochent des simulations, en particulier en ce qui concerne les cartographies de propagation. L'allure et les valeurs des pertes de propagation ont été reproduites avec succès à plusieurs reprises. En revanche, avec la composition  $\text{Se}_4$ , nous avons rencontré des difficultés pour guider et transmettre la lumière dans la gamme du MIR sur plusieurs échantillons. En plus des difficultés à reproduire les résultats, la transmission s'est effectuée sur une gamme de longueur d'onde plus courte et les pertes de propagation sont obtenues avec des marges d'incertitude importantes, avec des valeurs très élevées à partir de  $\lambda = 7 \mu\text{m}$  (figure 3.30). Ces pertes élevées limitent leur utilisation pratique dans des applications de circuits optiques intégrés.

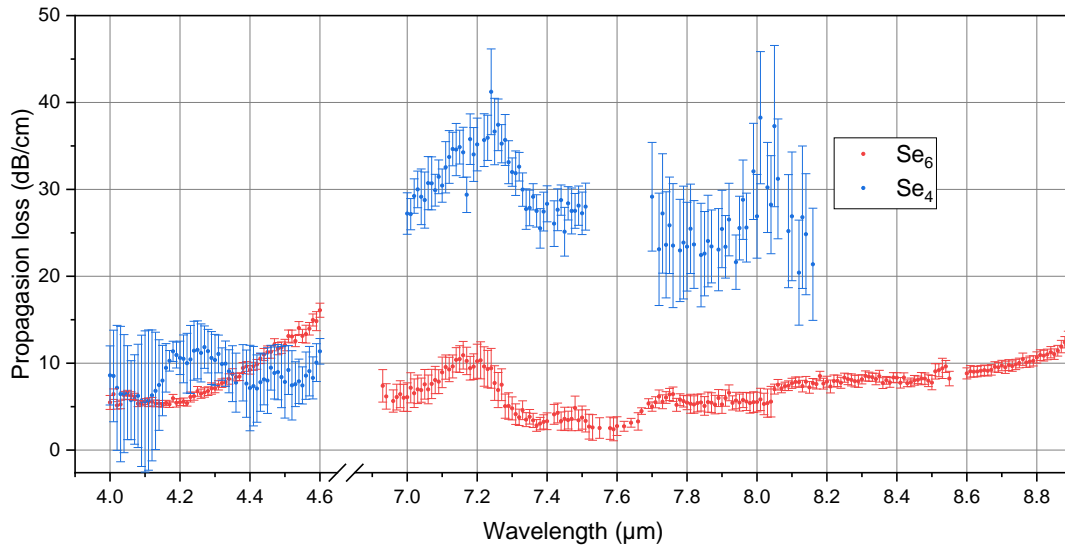


Fig. 3.30 : Comparaison des pertes de propagation en fonction de la longueur d'onde pour les deux compositions :  $Se_6$  sur  $Se_2$  et  $Se_6$  sur  $Se_2$

### 3.5 Conclusion

En conclusion, ce chapitre a validé l'utilisation de la composition  $Se_6$  sur  $Se_2$  pour le développement du capteur optique intégré destiné au MIR, en raison de sa meilleure qualité optique, de sa plus grande fiabilité expérimentale et sa stabilité face au vieillissement. Une large gamme de transparence est mesurée, allant de  $\lambda = 4$  à  $8,9 \mu\text{m}$ . Les pertes de propagation sont évaluées entre 5 et 7 dB/cm dans la plage de 4 à  $4,3 \mu\text{m}$ , et entre 7,69 et  $8,05 \mu\text{m}$ . Il est à noter que des valeurs minimales de pertes de 2,4 dB/cm ont été atteintes à  $\lambda = 7,59 \mu\text{m}$ . Cependant, en dehors de la gamme de longueur d'onde autour de  $7,6 \mu\text{m}$ , les niveaux de pertes de propagation restent élevés par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature, notamment en comparaison avec d'autres travaux réalisés sur la plateforme ChGs ou d'autres plateformes. Des pertes inférieures à 2 dB/cm ont été rapportées avec un guide d'onde  $Ge_{11,5}As_{24}Se_{64,5}$  sur une plage de longueur d'onde de  $6,2$  à  $9,5 \mu\text{m}$  [181]. D'autres pertes, comprises entre 0,5 et 1,2 dB/cm, ont été signalées avec la plateforme SiGe pour  $\lambda = 5,1$  à  $8 \mu\text{m}$  [160]. Nous supposons que les pertes mesurées avec notre plateforme ChGs diminueront avec une procédure de gravure visant à réduire les résidus de fluoropolymères. Actuellement, une étude est en cours pour optimiser la procédure de gravure en ce qui concerne la rugosité des flancs des structures guidantes ainsi que les résidus de fluoropolymères.



# Chapitre 4 : DÉVELOPPEMENT DE CIRCUITS OPTIQUES INTÉGRÉS EN SILICIUM POREUX

4.1	PRESENTATION DU SILICIUM POREUX.....	82
4.2	FABRICATION ET CARACTERISATION DES COUCHES EN SILICIUM POREUX .....	84
4.2.1	Mécanisme de formation.....	84
4.2.2	Paramètres de fabrication.....	85
4.2.3	Oxydation du silicium poreux .....	86
4.2.4	Indice de réfraction des couches poreuses.....	86
4.2.5	Elaboration des couches poreuses .....	88
4.2.6	Conception des structures guidantes en silicium poreux .....	88
4.2.7	Élaboration des structures guidantes SiP.....	90
4.3	CARACTERISATION DES STRUCTURES GUIDANTES .....	91
4.3.1	Mesure des pertes de propagation .....	91
4.3.2	Vieillessement du SiP .....	93
4.3.3	Oxydation thermique du silicium poreux .....	96
4.4	CONCLUSION .....	98



Les précédents travaux du groupe de recherche ont mis en évidence le fort potentiel du silicium poreux pour la transduction dans le proche infrarouge, en particulier sa sensibilité élevée par rapport à celle des circuits fabriqués à partir des matériaux massifs [247]. Ce chapitre présente la fabrication de circuits en optique intégrée avec une plateforme en silicium poreux. Une étude théorique est d'abord menée afin d'optimiser les paramètres de fabrication et les dimensions des structures guidantes, avec des simulations pour définir les dimensions des structures guidantes en se basant sur les valeurs des indices et des épaisseurs des couches des matériaux utilisés. Le facteur de confinement externe est calculé numériquement pour les structures guidantes en SiP. Des valeurs dépassant l'unité sont obtenues, montrant une nette augmentation de l'interaction lumière-matière. Ensuite, la procédure de fabrication des couches poreuses est décrite, mettant en œuvre l'anodisation électrochimique. Les indices de réfraction des couches fabriquées sont déterminés à l'aide du FTIR. Puis, les paramètres du procédé technologique appliqué pour la mise en forme des circuits optiques intégrés sont présentés. La caractérisation des circuits fabriqués est réalisée pour déterminer les pertes de propagations dans le MIR. Le vieillissement des structures guidantes est également étudié, y compris l'oxydation des couches poreuses avec différents niveaux de recuit, suivie de mesures de pertes de propagation.

Les circuits optiques intégrés en silicium poreux utilisés dans le cadre de cette thèse ont été fabriqués au CCLO (Centre Commun Lannion d'Optique) à l'Institut Foton à Lannion.

## **4.1 Présentation du Silicium Poreux**

La formation de silicium poreux (SiP) par anodisation électrochimique est connue depuis les années 1950 grâce aux travaux pionniers de Uhlir and Turner au sein des laboratoires Bell [248]. Lors de ces expériences de polissage électrolytique sur des substrats de silicium en utilisant un électrolyte contenant de l'acide fluorhydrique (HF), il a découvert que sous certaines conditions de courant appliqué et de concentration de la solution, le silicium ne se dissolvait pas uniformément, mais plutôt de fines cavités étaient produites, qui se propageaient principalement selon l'orientation [100] du substrat.

Il a fallu attendre plusieurs années avant que Lehmann et Föll développent des réseaux macroporeux ordonnés avec un processus de gravure électrochimique [249]. Il a été démontré ensuite durant l'année 1990 que le silicium poreux possédait également des propriétés de photoluminescence visible à température ambiante [250]. Ceci a été expliqué par le modèle quantique de Lehmann et Gösele [251] et Föll [252] qui décrit la formation des pores comme étant le résultat de l'augmentation des bandes interdites causée par le confinement des charges quantiques dans les dimensions réduites des "colonnes" de silicium formées dans le silicium poreux. Cet élargissement de la bande interdite entraîne une diminution de la concentration des charges mobiles dans la structure de silicium restante et crée un effet de "déplétion". Les systèmes quantiques engendrés par les réseaux de pores ont attiré plusieurs groupes de recherche.

De nombreuses publications ont exploité les propriétés du SiP. Notamment la réalisation de dispositifs électroluminescents à semi-conducteurs, émettant dans le visible et basés sur la technologie du silicium

poreux [253] [254]. L'intérêt pour le silicium poreux a connu une croissance remarquable, suscitée également par ses caractéristiques uniques et ses propriétés ajustables, liées à son aspect poreux, qui le distinguent du silicium massif. Le silicium poreux offre une structure poreuse, ce qui signifie qu'il possède des pores et des cristallites de silicium à l'échelle nanométrique (Fig. 4.1). La fraction volumique d'air correspond à la porosité de la couche poreuse. Cette porosité est modulable en fonction des paramètres de l'anodisation, et est lié directement à l'indice de réfraction. Plus la porosité augmente, plus l'indice de réfraction se rapproche de celui de l'air. La fabrication successive de plusieurs couches poreuses d'indice différents permet la réalisation de diverses structures optiques telles que des guides d'ondes [255], des microrésonateurs [256], des miroirs de Bragg [257] et des microcavités [258].

En plus de sa compatibilité avec la technologie CMOS [165], le silicium poreux présente un grand potentiel pour la conception de circuits en optique intégrée dans le domaine du moyen infrarouge [128] avec une transparence du Si, jusqu'à 8  $\mu\text{m}$ . Des réflecteurs de Bragg multicouches optiques ont ainsi été mis en œuvre à partir de couches de SiP dans le MIR [167].

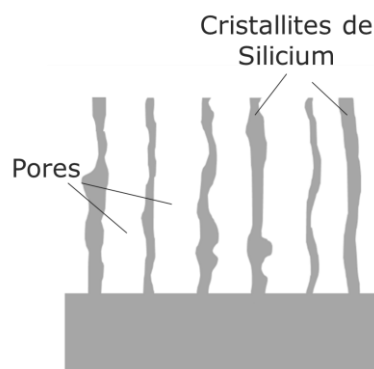


Fig. 4.1 : schéma d'une couche en silicium poreux obtenue à partir d'un substrat (100) P<sup>+</sup>

Les matériaux poreux, en particulier le silicium poreux, ont déjà été étudié dans la plage des longueurs d'onde du visible et du proche infrarouge. Cependant, d'autres matériaux tels que les nanopores de TiO<sub>2</sub> [259] et le germanium poreux [260] ont également été explorés. Notre équipe de recherche a déjà mené des travaux théoriques démontrant l'intérêt du germanium poreux pour la transduction dans le MIR [261]. L'intérêt d'avoir une couche poreuse réside dans le fait que les pores permettent la pénétration de substances sous forme gazeuse ou liquide dans le circuit optique intégré. Cela augmente l'interaction entre les molécules sondées et le mode optique guidé [262]. Cette interaction est de ce fait volumique. Cela met à disposition une large surface spécifique qui peut atteindre 800 m<sup>2</sup>cm<sup>-3</sup> [263], qui la rend également utile comme couche sacrificielle dans les micro-usinages de surface [264] [265]. De plus, ces couches poreuses peuvent être infiltrées avec une variété de milieux, tels que les cristaux liquides, offrant ainsi la possibilité de modifier les bandes interdites photoniques [266] [267].

Le SiP est également un matériau intéressant pour la biodétection. En plus de sa biocompatibilité, ses couches poreuses facilitent le greffage de molécules spécifiques dans le but de fonctionnaliser sa surface interne [221].

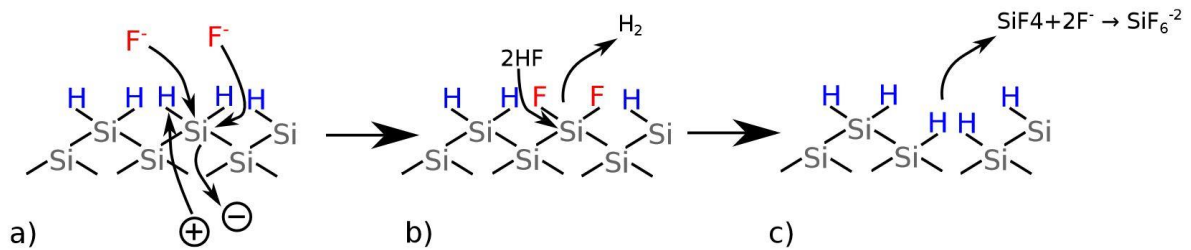
L'application capteur du SiP a déjà été démontrée dans plusieurs publications : détection de différentes molécules en phase gazeuse [268] [269] et liquide [270], du taux d'humidité [271] [272] et concentration en alcool [273], immobilisation des brins d'ADN [274] [275] [276], détection des protéines et des enzymes [277] [278], des hydrocarbures [279] et la détection de vapeur d'explosifs après une fonctionnalisation de surface avec des polymères [280].

## 4.2 Fabrication et caractérisation des couches en silicium poreux

La fabrication de couches en SiP par anodisation électrochimique est un processus complexe qui repose sur une série d'interactions électrochimiques entre le silicium et un électrolyte spécifique. Ce processus peut être contrôlé en ajustant les paramètres expérimentaux tels que la composition de l'électrolyte, la densité de courant et la durée de l'anodisation, permettant ainsi de moduler les propriétés et la morphologie des couches de silicium poreux obtenues.

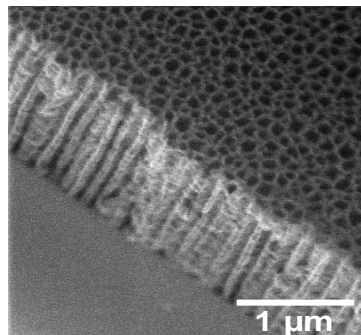
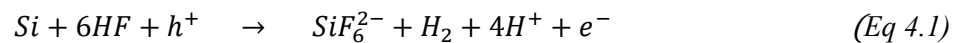
### 4.2.1 Mécanisme de formation

Pour produire du silicium poreux, un substrat de silicium monocristallin est anodisé électrochimiquement en l'immergeant dans un électrolyte contenant une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée dans de l'éthanol et de l'eau. La *figure 4.2* résume les étapes de la réaction électrochimique responsable de la formation du silicium poreux selon le modèle de Lehmann et Gösele [251].



**Fig. 4.2 :** Réaction électrochimique responsable de la formation du silicium poreux a) Remplacement des ions hydrogènes par les ions fluorures b) Émission du gaz dihydrogène c) Arrachement d'un atome de Si et émission de fluorosilicate.

Les ions fluorures prennent la place des atomes d'hydrogène au niveau d'un défaut, créant ainsi une zone de charge d'espace où l'arrivée des porteurs de charge facilite la réaction (*Fig. 4.2 a*). Cela entraîne la libération de gaz dihydrogène (*Fig. 4.2 b*), provoquant l'arrachement d'un atome de Si qui se combine avec les molécules de fluorure pour former des fluorosilicates dont la concentration augmente au fur et à mesure du temps d'anodisation électrochimique (*Fig. 4.2 c*). La *figure 4.2* peut être exprimée sous forme de l'équation chimique suivante pour un substrat de silicium fortement dopé  $p^+$  :



**Fig. 4.3 :** Cliché MEB d'une monocouche SiP

La morphologie et l'alignement des pores du SiP varient en fonction de l'orientation et du dopage du substrat de silicium utilisé et des conditions spécifiques de fabrication. On distingue trois types de couches selon les propriétés du substrat et les conditions d'anodisation : nanoporeuses avec des pores ayant un diamètre inférieur à 10 nm, mésoporeuses avec des pores dont le diamètre se situe entre 10 et

50 nm, et macroporeuses pour les pores de taille supérieure à 50 nm [281]. Dans cette étude, les couches de SiP ont été obtenues en utilisant un substrat de silicium (100) fortement dopé P avec une résistivité de 5 m $\Omega$ .cm. le SiP fabriqué (Fig. 4.3) appartient à la catégorie mésoporeuse avec une orientation perpendiculaire des pores par rapport à la surface et une distribution aléatoire [282].

La figure 4.4 illustre le montage expérimental de l'anodisation électrochimique utilisé lors de cette étude. L'anode est le substrat de silicium. Un courant électrique est appliqué entre le substrat de silicium et une cathode en platine choisie pour sa résistance à l'HF [166]. Le contact électrique de l'anode est situé sur la face arrière du substrat de silicium.

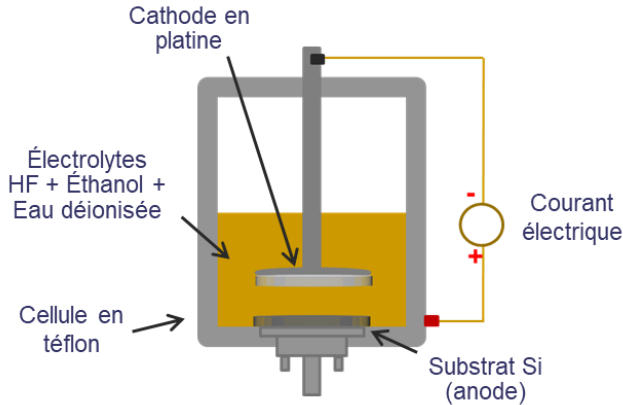


Fig. 4.4 : Schéma de la cellule d'électrolyse

## 4.2.2 Paramètres de fabrication

La porosité des couches fabriquées est contrôlée avec la concentration HF et la densité de courant appliquée lors de l'anodisation. Plus on augmente cette densité de courant plus la porosité est élevée, augmentant ainsi la proportion de l'air dans la couche poreuse au détriment du silicium. La porosité est inversement proportionnelle à la concentration en HF de la solution comme le montre la Figure 4.5. Mais il est beaucoup plus pratique de contrôler la porosité des couches fabriquées en faisant varier la densité de courant que de changer la concentration du HF. Au-delà d'une certaine valeur de densité de courant, un régime d'électropolissage est atteint et le substrat de silicium est alors entièrement gravé sans laisser de pores.

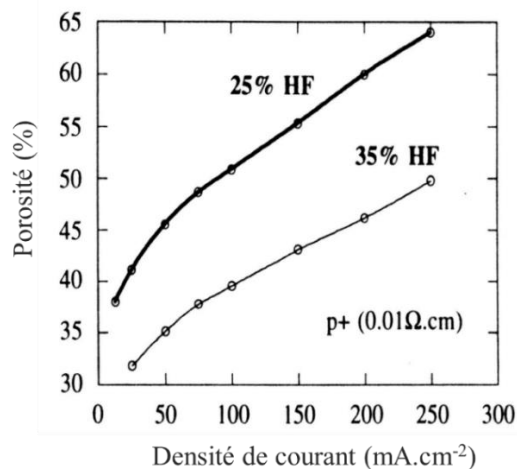


Fig. 4.5 : La porosité en fonction de la densité de courant pour des concentrations de 25% et 35 % du HF

La formation de la couche SiP se fait de la surface vers la profondeur du substrat. La solution a besoin de porteurs de charge positifs (trous) pour se faire. Après la formation d'une première couche, le changement de la densité de courant permet de créer une seconde couche en dessous de la première avec une nouvelle porosité qui dépend de la densité de courant appliquée. L'épaisseur de la couche est déterminée par la durée de l'anodisation. Ce principe peut être répété plusieurs fois dans cas de la fabrication de multicouche qu'on trouve par exemple dans la procédure de fabrication des miroirs de Bragg en SiP [167].

### 4.2.3 Oxydation du silicium poreux

L'oxydation du silicium poreux est une réaction chimique qui se produit lorsque ce matériau est exposé à l'oxygène. Lors de cette réaction, une couche d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) se forme à la surface du silicium poreux, y compris à l'intérieur de ses pores. En outre, de l'oxyde de silicium natif peut se former spontanément lorsque les couches poreuses sont exposées à l'air ambiant. Dans certaines applications, le processus d'oxydation du silicium poreux peut également être déclenchée d'une manière contrôlée pour apporter plus de stabilité et de reproductibilité des propriétés optiques dans les couches poreuses [283].

Le taux d'oxydation du silicium poreux peut varier entre 0 et 1. Une valeur de 0 indique que le silicium poreux n'est pas oxydé (Figure. 4.6a), tandis qu'une valeur de 1 correspond à une oxydation complète aboutissant à la formation de silice poreuse (Figure. 4.6c). Il est également possible d'obtenir une oxydation partielle du silicium poreux, comme illustré dans la figure. 4.6b. Un tel niveau d'oxydation est souvent recherché pour répondre aux besoins de certaines applications de biocapteurs [284].

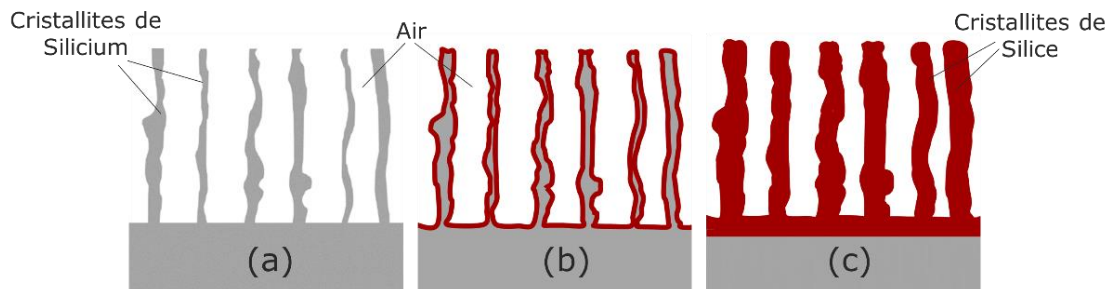


Fig. 4.6 : Schéma d'une couche de silicium poreux : (a) non oxydé, (b) oxydé partiellement et (c) oxydé totalement

Diverses méthodes d'oxydation ont été proposées, notamment l'oxydation anodique [285], l'oxydation chimique [286] et l'oxydation thermique [287]. Nous décrivons l'impact de cette dernière méthode, l'oxydation thermique, sur les propriétés optiques du silicium poreux, comme détaillé ultérieurement dans ce manuscrit.

### 4.2.4 Indice de réfraction des couches poreuses

Dans le but de concevoir un transducteur en SiP, un guide d'onde est nécessaire avec 2 couches différentes, une guidante et une seconde de confinement. La couche guidante doit avoir un indice de réfraction plus élevé (donc une porosité moins importante) que celui de la couche de confinement. Comme déjà évoqué, l'indice de réfraction de la couche poreuse dépend de la porosité. Il est proche de celui de l'air pour les porosités élevés, et de celui du Si pour les faibles porosités. La densité de courant est ainsi un paramètre pour contrôler l'indice de réfraction du SiP (Fig. 4.7).

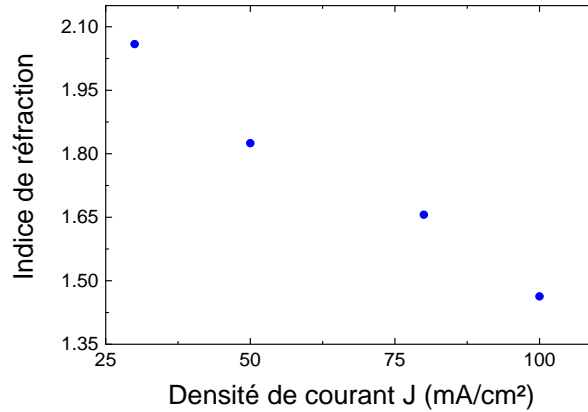


Fig. 4.7 : Évolution de l'indice de réfraction en fonction de la densité de courant à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$

Pour déterminer l'indice de réfraction de la couche poreuse, la méthode utilisée est basée sur la modélisation d'un spectre de réflectance avec un spectromètre FTIR Perkin Elmer Spectrum 100. Cette méthode repose sur le modèle de Bruggeman [288], qui permet de déduire l'indice de réfraction d'un milieu effectif (à distinguer de l'indice effectif du mode) composé de plusieurs milieux différents. Dans le modèle de Bruggeman, l'indice de réfraction  $n$  d'une couche de matériau comportant  $N$  constituants dépend de la fraction volumique  $f_i$  et de l'indice  $n_i$  de chaque constituant  $i$  par la relation :

$$\sum_i f_i \frac{n_i^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_i^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad (\text{Eq 4.2})$$

Pour le silicium poreux non oxydé, les constituants sont la silice et l'air. Le modèle de Bruggeman peut être formulé comme suit :

$$f_{\text{air}} \frac{n_{\text{air}}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{\text{air}}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} + f_{\text{Si}} \frac{n_{\text{Si}}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{\text{Si}}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad (\text{Eq 4.3})$$

avec  $f_{\text{air}}$  la fraction volumique d'air du SiP qui correspond à la porosité,  $f_{\text{Si}}$  la fraction volumique de silicium,  $n_{\text{air}} = 1$  l'indice de l'air et  $n_{\text{Si}}(\lambda)$  l'indice du silicium massif dépendant de la longueur d'onde. Etant donné que l'épaisseur de la couche est mesurée à l'aide du MEB, l'indice de réfraction  $n$  de la couche fabriquée a été déduit à partir des spectres de réflectance en ajustant les franges spectrales expérimentales (figure 4.8).

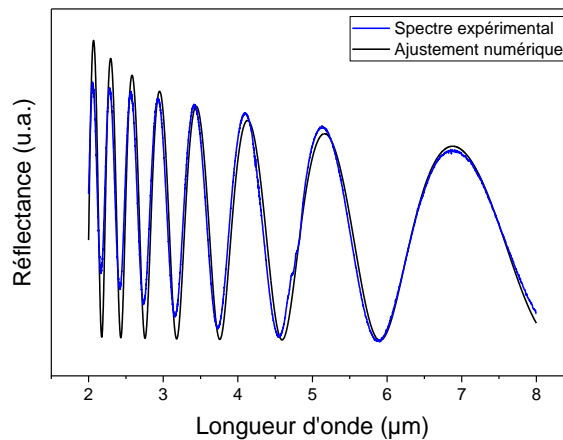


Fig. 4.8 : Exemple de spectres de réflectance expérimental et théorique d'une couche en silicium poreux de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur et de 52 % de porosité obtenue avec une densité de courant de  $30 \text{ mA.cm}^{-1}$

### 4.2.5 Elaboration des couches poreuses

Deux monocouches sont fabriquées en utilisant des densités de courant de 50 et de 100 mA.cm<sup>-1</sup>. Pour la solution électrochimique, l'électrolyte a été formé en combinant de l'acide fluorhydrique (50 %) avec de l'éthanol et de l'eau déminéralisée dans un rapport de 2:2:1. L'épaisseur des couches a été contrôlée en ajustant le temps d'anodisation et a ensuite été mesurée à l'aide du MEB. Les spectres de réflectance dans le MIR ont été enregistrés sur une plage de longueur d'onde de 2,5 à 8 μm avec une résolution de

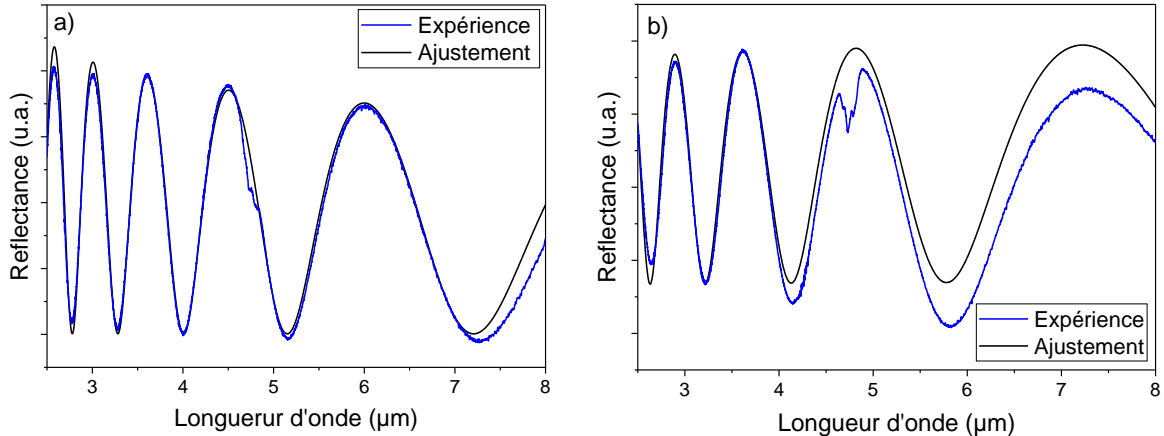


Fig. 4.9 : Spectre de réflectance FTIR pour a) la couche guidante b) la couche de confinement

1 cm<sup>-1</sup>. La figure 4.9 présente les spectres de réflectance des couches de SiP fabriquées, à partir desquels les indices de réfraction ont été déduits. Les valeurs obtenues sont de  $1,83 \pm 0,05$  pour la couche guidante et de  $1,48 \pm 0,05$  pour la couche de confinement à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  comme illustré sur la figure 4.10.

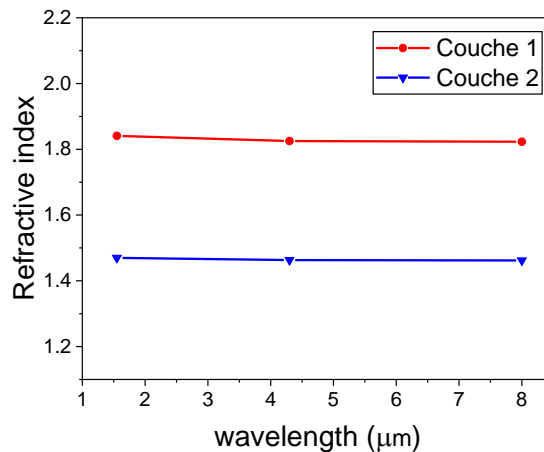


Fig. 4.10 : Schéma du guide d'onde fabriqué en SiP

### 4.2.6 Conception des structures guidantes en silicium poreux

Avant l'étape de fabrication, les dimensions du guide d'onde ont été déterminées à l'aide d'un logiciel commercial (FIMMWAVE, Photon Design). Les porosités des couches en SiP sont choisies de manière à ce que les indices de réfraction correspondants assurent une propagation monomodale dans les structures guidantes. En tenant compte de ces porosités, le facteur de confinement externe, déjà décrit dans le chapitre 1 (Eq. 1.10), est simulé pour chaque couche du guide d'ondes SiP : le superstrat qui est

ici de l'air, la couche guidante et la couche de confinement, comme le montre la *figure 4.11*. Le facteur de confinement externe total est alors calculé à l'aide de l'expression suivante :

$$\Gamma = n_g \left( \frac{\iint_{\text{air}} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} + \text{Porosité}_{\text{guide}} \frac{\iint_{\text{guide}} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} + \text{Porosité}_{\text{clad}} \frac{\iint_{\text{clad}} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} \right) \quad (\text{Eq 4.4})$$

Avec  $n_g$  l'indice de groupe,  $\varepsilon$  la permittivité et  $E$  le champ électrique. On peut également écrire :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{air}} + \text{Porosité}_{\text{guide}} \Gamma_{\text{guide}} + \text{Porosité}_{\text{clad}} \Gamma_{\text{clad}} \quad (\text{Eq 4.5})$$

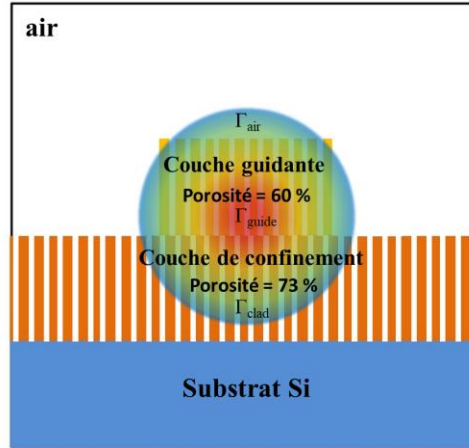


Fig. 4.11 : Schéma du guide d'onde fabriqué en SiP

Des cartographies du facteur de confinement externe  $\Gamma$  ont été réalisées pour la longueur d'onde  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , en utilisant les indices de réfraction calculés à partir des spectres de réflectance FTIR. Seules les dimensions aboutissant à une propagation monomodale sont prises en compte. Étant donné que le signal optique est injecté dans les guides d'onde en utilisant une fibre, il est difficile de contrôler la polarisation injectée. Dans ce cas, la valeur de  $\Gamma$  sera comprise entre  $\Gamma_{\text{TE}}$  et  $\Gamma_{\text{TM}}$ . De plus, le choix des dimensions des structures guidantes doit s'effectuer dans le but d'avoir une propagation monomodale, tout en respectant les épaisseurs recommandées par la technologie en salle blanche, comme mentionné précédemment dans le *point 2.1.3*. Par ailleurs, la vitesse de gravure étant de quelques dizaines de nanomètres par minute, il est préférable de travailler avec des épaisseurs de quelques micromètres.

Les cartographies de la *figure 4.12* montrent des valeurs maximales de  $\Gamma$  entre 116 et 118 % pour TE et 114 et 115 % pour TM, mais pour des dimensions qui se retrouvent aux limites des zones de propagation. Ces zones limites sont à éviter car des incertitudes liées aux indices de réfraction et à la procédure de fabrication peuvent placer le guide d'onde en dehors de la zone de propagation. Par exemple, pour la polarisation TE avec des épaisseurs d'environ  $1,5 \mu\text{m}$  et des largeurs de guide d'environ  $6 \mu\text{m}$ , on peut s'attendre à un facteur de confinement  $\Gamma_{\text{TE}}$  d'environ 111 %. Concernant le mode TM, on constate que la cartographie est décalée vers des épaisseurs légèrement plus élevées, plaçant ainsi les dimensions recommandées dans une zone avec des épaisseurs par exemple autour de  $1,8 \mu\text{m}$  et des largeurs de guide similaires au mode TE, autour de  $6 \mu\text{m}$ , avec un  $\Gamma_{\text{TM}}$  attendu vers 112 %. Dans les matériaux poreux, contrairement aux matériaux massifs, l'interaction lumière-matière ne se limite pas au champ évanescant, mais se produit également à l'intérieur des couches poreuses grâce aux pores. Cette interaction de volume peut être comparée à celle qui se produit dans la propagation en espace libre, mais avec des paramètres optiques plus élevés, tels que définis par le modèle de Bruggeman, par rapport à ceux de l'air. Cela conduit à un indice de groupe plus élevé, ce qui se traduit par un facteur de confinement externe dépassant l'unité.



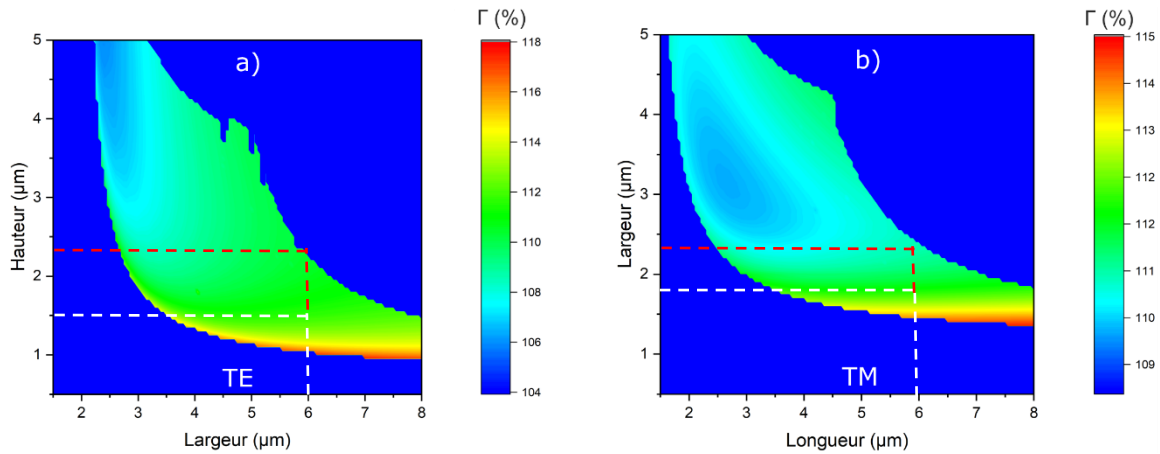


Fig. 4.12 : Cartographie du facteur de confinement externe  $\Gamma$  à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$  pour les modes fondamentaux : a) TE b) TM avec  $n_1=1,71$  et  $n_2=1,48$

### 4.2.7 Élaboration des structures guidantes SiP

Pour la mise en forme des structures guidantes, deux couches en SiP sont fabriquées consécutivement, en bicouche, en utilisant les mêmes valeurs de densité de courant que pour les monocouches précédemment caractérisées :  $50 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la couche guidante et  $100 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la couche de confinement. Ces deux couches ont été précédées d'une couche très fine de SiP avec une faible porosité ( $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). La présence de cette couche barrière de SiP est nécessaire pour empêcher l'infiltration de résine photosensible dans les pores pendant le processus de photolithographie [256]. La couche guidante mesure  $2,3 \mu\text{m}$  d'épaisseur et possède une porosité de 60 %. Celle de confinement a une épaisseur de  $5,1 \mu\text{m}$  présentant une porosité de 73 %. Les indices de réfraction déterminés par FTIR sont respectivement de  $1,71 \pm 0,05$  et  $1,48 \pm 0,05$  à  $4,23 \mu\text{m}$ . L'indice de réfraction de la couche guidante en bicouche est légèrement différent de son équivalent en monocouche en raison de la présence de la couche barrière [289]. Le *tableau 4.1* résume les caractéristiques de la bicouche fabriquée.

	Couche guidante	Couche de confinement
Densité de courant ( $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	50	100
Épaisseur ( $\mu\text{m}$ )	2,3	5,1
Porosité (%)	60	73
Indice de réfraction à $4,23 \mu\text{m}$	1,71	1,48

Tab. 4.1: Paramètres des couches SiP fabriquées

Suivant les résultats des cartographies, des guides d'onde ridge de 5 et 6  $\mu\text{m}$  de largeur ont été fabriqués en utilisant des techniques de photolithographie suivi d'une gravure sèche (20 sccm de  $\text{CHF}_3$ , puissance RIE/ICP : 25/400 W à 5 mTorr). L'échantillon contenant ces guides est appelé "échantillon 1". Le masque de photolithographie utilisé consiste en plusieurs ensembles de guides d'ondes de différentes longueurs pour la mesure des pertes avec la méthode du cutback. L'épaisseur des guides mesurée expérimentalement au MEB est de  $2,3 \mu\text{m}$  (Fig. 4.13). Cette valeur est supérieure à la valeur attendue. Avec une telle épaisseur et une largeur de guide de 6  $\mu\text{m}$ , la propagation se situe dans la limite de la zone monomodale sur la cartographie notamment pour le mode TE. Les facteurs de confinement externes correspondants sont  $\Gamma_{\text{TE}} = 110 \%$  à et  $\Gamma_{\text{TM}} = 111 \%$ .

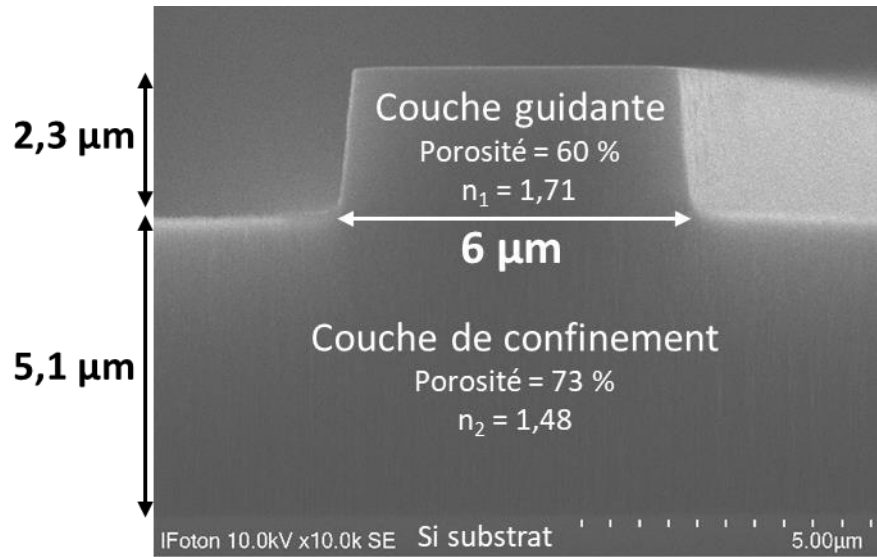


Fig. 4.13 : Cliché MEB du guide d'onde issu de l'Échantillon 1 en SiP avec une hauteur de 2,3μm et une largeur de 6μm

D'autres échantillons sont élaborés afin de caractériser de la plateforme SiP. Le tableau 4.2 résume les dimensions de l'ensemble des échantillons utilisés. Ils ont été fabriqués selon les mêmes paramètres décrits dans le point 4.2.7. Les structures guidantes obtenues sont utilisées pour différentes études, telles que la mesure des pertes de propagation, l'étude de l'influence du HF sur la transmittance et les pertes, ainsi que des études de vieillissement. L'étude de l'oxydation thermique à différentes températures a également été menée à l'aide de ces échantillons. Enfin, ces derniers ont également servi pour les tests de transduction présentés dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

Nom de l'échantillon	Épaisseur couche guidante (μm)	Épaisseur couche de confinement (μm)	Largeur du guide (μm)
Échantillon 1	2,3	5,1	6
Échantillon 2	2,1	5,3	6
Échantillon 3	2,2	5,3	6

Tab. 4.2 Nomenclature des échantillons SiP fabriquées et leurs dimensions

### 4.3 Caractérisation des structures guidantes

#### 4.3.1 Mesure des pertes de propagation

En utilisant le banc de caractérisation optique MIR, la transmission des guides d'onde de 5 et de 6 μm de largeur a été mesurée pour toutes les longueurs de guide disponibles sur l'échantillon 1 (6,3, 7,3, 9,3, 11,3, 13,3, 15,3, 17,3 mm) pour des longueurs d'onde allant de 3,9 μm à 4,4 μm. L'amplitude du signal expérimental montre une décroissance exponentielle sur la figure 4.14 avec la même signature spectrale pour les 7 longueurs de guide d'onde sans chevauchement. Cela confirme que la propagation est monomodale. Le comportement du signal peut être déterminé par la loi de Beer-Lambert :

$$P(\lambda) = P_0(\lambda) e^{-(\alpha(\lambda) L_{\text{waveguide}})} \quad (\text{Eq 4.6})$$

Avec  $P_0$  l'amplitude initiale,  $\alpha$  les pertes de propagation et  $L_{\text{waveguide}}$  la longueur du guide d'onde. L'amplitude du signal transmis sur la figure 4.14 chute drastiquement à  $\lambda \geq 4,34 \mu\text{m}$  atteignant le niveau du bruit de fond.

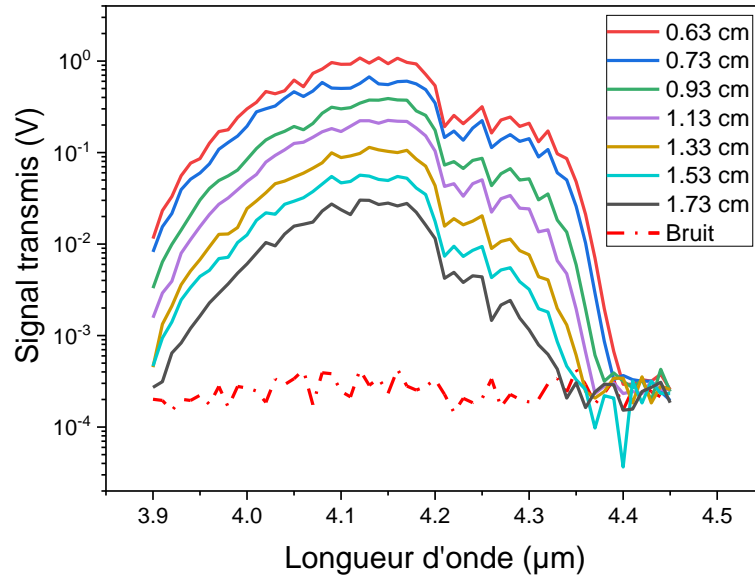


Fig. 4.14 : Évolution de l'amplitude du signal en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'ondes ( $w = 6 \mu\text{m}$ ,  $h = 2,3 \mu\text{m}$ ) issus de l'échantillon 1 avec différentes longueurs de 0,63 à 1,73 cm

Dans le but de mesurer les pertes de propagation, la figure 4.15 montre, à une longueur d'onde fixe  $\lambda = 4,18 \mu\text{m}$ , l'amplitude du signal pour chaque longueur de guide d'onde notées sur la même figure. Un ajustement en exponentielle décroissante est appliqué sur les points mesurés. Les pertes de propagation  $\alpha(\lambda)$  sont ensuite extraites de cet ajustement. La qualité de la mesure qui dépend également de l'état de l'échantillon peut être évaluée selon cette courbe. Dans cet exemple, une bonne concordance entre les points de mesure et l'exponentielle décroissante de Berr-Lambert (Eq 4.6) est obtenue, traduisant ainsi un échantillon d'une bonne qualité, ce qui confirme la fiabilité la mesure. La même opération est répétée, pour avoir les valeurs des pertes de propagation sur toutes les longueurs d'onde balayées de 3,9 à 4,4  $\mu\text{m}$ .

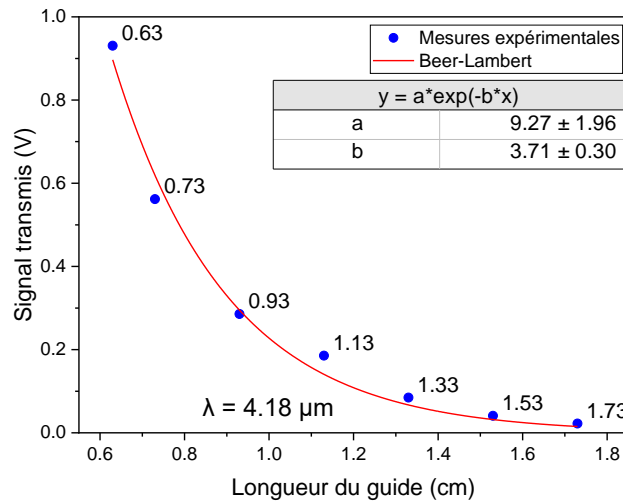


Fig. 4.15 : Évolution de l'amplitude du signal en fonction de la longueur du guide d'onde : 6,3, 7,3, 9,3, 11,3, 13,3, 15,3 et 17,3 mm pour une longueur d'onde fixée à  $\lambda = 4,18 \mu\text{m}$ . Un ajustement suivant la loi de Beer-Lambert est appliqué sur les points de mesure relevant des pertes de propagation de 16 dB/cm.

La figure 4.16 montre les pertes de propagation mesurées pour les guides d'onde en SiP avec une largeur de 6  $\mu\text{m}$ . Des valeurs de pertes entre 13 et 18 dB/cm sont mesurées avec un plateau de  $\lambda = 3,9$  à 4,20  $\mu\text{m}$ . Une mesure identique de pertes de propagation est effectuée pour un guide de 5  $\mu\text{m}$  de largeur et tracée sur la même figure. Ce dernier montre un tracé similaire à la mesure précédente mais des pertes

légèrement plus élevées. Nous attribuons cette augmentation de pertes aux interactions avec les parois qui sont plus importantes avec le guide de 5  $\mu\text{m}$  de largeur par rapport au guide de 6  $\mu\text{m}$ . Les rugosités de surface vont rajouter ainsi des pertes supplémentaires. Selon la longueur d'onde, ces pertes supplémentaires varient entre 0,6 et 9,8 dB/cm selon la même courbe.

Les pertes augmentent ensuite progressivement jusqu'à une longueur d'onde où la propagation n'est plus efficace, vers  $\lambda = 4,37 \mu\text{m}$ . Cette augmentation est probablement due à l'absorption de la silice dans la gamme de longueurs d'onde de travail [290], car, juste après la fabrication du guide d'onde, un processus d'oxydation native se produit avec l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant. Le silicium poreux se transforme ainsi partiellement en silice poreuse au niveau de la surface interne des cristallites.

Globalement, les pertes mesurées pour la plateforme SiP sont élevées par rapport aux autres plateformes sur la même gamme de longueur d'onde [137,141,154]. Ces valeurs sont le résultat de la diffusion volumique [29] mais aussi de l'adsorption de différentes molécules présentes dans l'air ambiant à l'intérieur des pores notamment l'eau. Une récente étude avait rapporté un guide d'onde slot en silicium présentant des pertes de propagation de 14 dB/cm à  $\lambda = 3,27 \mu\text{m}$ . Des pertes de 8 dB/cm sont ensuite obtenues après avoir réalisé sur l'échantillon un recuit à 115°C et en le maintenant sous azote le long de la mesure [291].

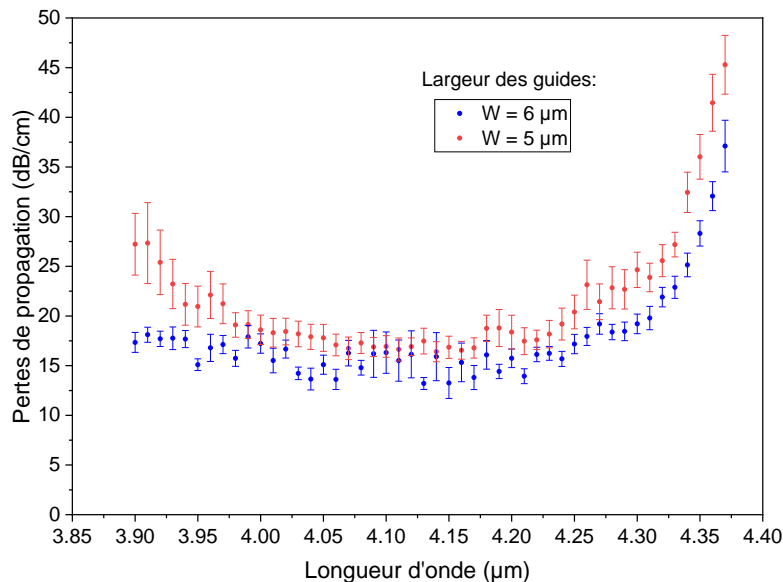


Fig. 4.16 : Pertes de propagation en fonction de la longueur d'onde des guides d'ondes SiP issus de l'échantillon 1 avec des largeurs de 5 et 6  $\mu\text{m}$

### 4.3.2 Vieillessement du SiP

La conception de dispositifs optiques à base de silicium poreux doit prendre en compte les changements structurels des couches poreuses au fil du temps dans des conditions ambiantes. Cela peut entraîner une modification des propriétés optiques compromettant ainsi le bon fonctionnement du circuit optique intégré.

Le principal phénomène responsable des changements structuraux des couches poreuses avec le temps est l'oxydation native. Elle désigne l'oxydation spontanée du silicium poreux lorsqu'il entre en contact avec l'air ambiant. Une fine couche d'oxyde se forme à sa surface en raison d'une réaction chimique entre le silicium et l'oxygène. Cette couche d'oxyde native est constituée de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le processus

d'oxydation se poursuit progressivement au fil du temps, à mesure que les molécules d'oxygène se diffusent dans les couches SiP.

Plusieurs études ont été rapportées sur l'oxydation native du SiP [289,290]. *Theiss et al.* [294] ont relevé des échelles temporelles différentes impliquées dans le processus d'oxydation des multicouches SiP. Une oxydation rapide se produit au cours des trois premiers jours, avec une baisse significative du maximum de la réflectance de 5% de la cavité Fabry-Pérot fabriquée, accompagnée d'un blue-shift de  $200 \text{ cm}^{-1}$  au cours des 60 premières minutes après l'exposition de l'échantillon à l'air ambiant. Une oxydation plus graduelle est ensuite observée, qui s'étale sur plusieurs semaines. Enfin, une saturation est atteinte au bout de 5 mois. *Fukuda et al.* [295] ont également suivi l'intensité liée aux modes vibrationnels Si-O à l'aide de la spectroscopie FTIR pour des échantillons vieillissants à température ambiante pendant 192 jours. Leurs résultats montrent une augmentation de l'intensité de la liaison Si-O, traduisant une oxydation du silicium au fil du temps. Les auteurs ont démontré que plus la densité de courant est élevée lors de la fabrication, plus la stabilité de la couche SiP étudiée est vite atteinte. Dans leur cas, la densité de courant la plus élevée étudiée, qui était de  $40 \text{ mA.cm}^{-1}$ , a atteint une certaine stabilité dans une durée de l'ordre d'un mois. Une densité de courant élevée entraînait une grande porosité, donc des cristallites de Si plus fines, ce qui expliquerait une oxydation beaucoup plus rapide.

Dans le cadre de ce travail, le vieillissement des couches poreuses fabriquées est également étudié. Des pertes de propagation sont mesurées pour les mêmes échantillons avant et après un certain temps de stockage. Deux échantillons sont étudiés avec des durées de vieillissement différentes : "échantillon 1" avec 11 et 19 jours et "échantillon 2" avec 97 jours après la fabrication. Nous supposons que la durée de stockage de plusieurs jours avec la majorité du temps à l'intérieur d'une boîte à échantillons ne laissera que de l'air s'infiltrer dans les pores.

La *figure 4.17* montre une comparaison des pertes de propagation de l'échantillon 1 entre 11 jours après son élaboration et 19 jours plus tard. Il y a une grande similitude entre ces deux mesures à l'exception d'une légère augmentation des pertes entre  $4,20$  et  $4,30 \mu\text{m}$ . Cette comparaison montre qu'à l'échelle de quelques jours, les structures guidantes ont une certaine stabilité et qu'il n'y a pas de différence majeure entre les deux mesures de pertes de propagation.

La première mesure de pertes concernant l'échantillon 2 est réalisée juste après sa fabrication. La seconde mesure est réalisée 97 jours plus tard, après avoir clivé les deux bords de l'échantillon. Cela a

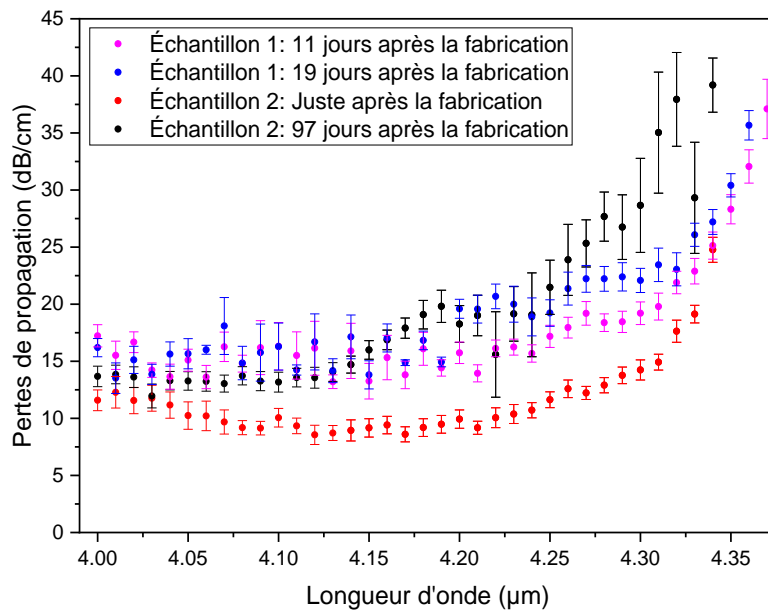


Fig. 4.17 : Pertes de propagation en fonction de la longueur d'onde pour deux échantillons à différents moments après la fabrication : 11 et 20 jours (échantillon 1) et juste après et 97 jours après (échantillon 2)

pour but d'avoir les mêmes conditions de couplage de la lumière entre les deux mesures, avec à chaque fois des facettes issues d'un clivage récent. Les deux courbes de pertes obtenues sont comparées avec celle de l'échantillon 1 sur la même figure (Fig. 4.17). La mesure réalisée juste après la fabrication de l'échantillon 2 montre des pertes relativement faibles par rapports aux autres mesures présentées sur la même figure. On observe un plateau pour les valeurs de pertes autour de 10 dB/cm entre  $\lambda = 4,00 \mu\text{m}$  et  $4,19 \mu\text{m}$ . La deuxième mesure réalisée 97 jours plus tard pour cet échantillon montre un effet de vieillissement sur les couches fabriquées. Les pertes de propagation sont plus élevées avec un écart qui augmente de plus en plus le long de l'axe des longueurs d'onde, passant de 2 dB/cm à  $\lambda = 4,00$  à 20 dB/cm à  $\lambda = 4,32 \mu\text{m}$ . Les barres d'erreur de la figure 4.17 après vieillissement sont devenues larges notamment à partir de  $\lambda = 4,20 \mu\text{m}$  comparé à la courbe de la mesure juste après la fabrication. Les valeurs des moyennes des barres d'erreur sont 0,7 et 1,6 dB/cm respectivement juste après la fabrication et après 97 jours. Cette augmentation des valeurs des barres d'erreur présente également une information sur l'état des guides d'onde. Si on compare maintenant la mesure après 19 jours de l'échantillon 1 et celle après 97 jours de l'échantillon 2 on retrouve une allure presque identique entre  $\lambda = 4,00$  et  $4,24 \mu\text{m}$ . Cependant à partir de  $\lambda = 4,25 \mu\text{m}$ , les pertes de la mesure à 97 jours augmente d'une manière plus prononcée avec un écart initial de 3 dB/cm qui s'élargit jusqu'à atteindre plus de 10 dB/cm. Cette longueur d'onde correspond au début des fortes absorptions de la silice [296]. À travers les mesures de pertes de ces deux échantillons, on retrouve les échelles de temps évoquées par Theiss *et al.* [294] discutées un peu plus haut dans cette section.

Après 20 jours de stockage, l'échantillon 1 est trempé dans une solution d'acide fluorhydrique à 5 % pendant une minute pour réduire l'épaisseur de la couche de silice. Le HF n'agit pas sur le silicium dans les conditions normales d'utilisation, les temps de gravure pour le Si étant de quelques nm par heure [297]. Dans le cas des substrats fortement dopés N, le HF peut atteindre quelques dizaines de nm par minute [298]. Cependant, le substrat utilisé ici est fortement dopé P et le trempage dure 1 minute, une durée largement suffisante pour une élimination sélective de la silice qui se grave rapidement dans une solution HF [299]. Les molécules présentes dans les pores sont également désorbées. Lors des mesures des pertes de propagation, on remarque que l'amplitude du signal transmis par le guide de 6,3 mm en fonction de la longueur d'onde est augmentée après l'exposition au HF, comparée aux signaux mesurés sur le même guide 11 jours et 19 jours après la fabrication (Fig. 4.18a). La plage de transparence en longueur d'onde est également élargie décalant la longueur d'onde de coupure définie précédemment de  $\lambda = 4,34$  à  $4,52 \mu\text{m}$ . Ce décalage peut traduire un léger changement d'indice et donc un changement de porosité. En effet les pores sont légèrement élargis car le HF a éliminé la silice qui s'y trouve. Bien

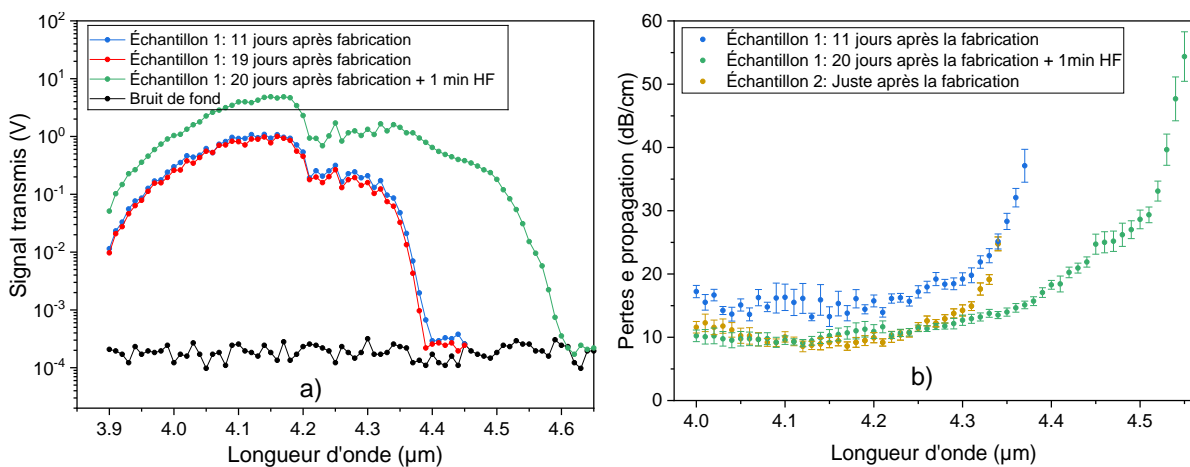


Fig. 4.18 : Comparaison après la fabrication et après trempage dans du HF pendant 1 min de l'échantillon 1 en fonction de la longueur d'onde a) de la transmission du guide avec  $L=6,3\text{mm}$ . b) des pertes de propagation.

que l'exposition au HF ait amélioré la plage de transparence de l'échantillon, la limite de celle-ci reste inférieure à celle rapportée dans la littérature pour des guides en Si qui est autour de  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  [60,128]. L'élimination de la silice et des molécules présentes dans les pores améliore le guidage dans le circuit optique intégré. La *figure 4.18b* montre les pertes de propagation qui diminuent d'environ 5 dB/cm atteignant des valeurs autour de 10 dB/cm entre  $\lambda = 4,00 \mu\text{m}$  et  $4,19 \mu\text{m}$ . Ces pertes diminuent de 10 dB/cm après  $\lambda = 4,20 \mu\text{m}$ . La *figure 4.18b* compare les pertes de l'échantillon 1, mesurées 20 jours après la fabrication et un trempage de 1 minute dans du HF, avec les pertes obtenues avec l'échantillon 2 juste après sa fabrication. On observe des valeurs de pertes identiques autour de 10 dB/cm entre  $\lambda = 4$  et  $4,3 \mu\text{m}$ . Cependant, au-delà de  $\lambda = 4,3 \mu\text{m}$ , les pertes de l'échantillon 2 augmentent drastiquement et deviennent ainsi non mesurables vers  $\lambda = 4,35 \mu\text{m}$ . En revanche, l'échantillon 1 présente des pertes qui augmentent, mais d'une façon moins importante sur une plage de longueur d'onde plus large, et reste mesurable jusqu'à  $\lambda = 4,52 \mu\text{m}$ . Cette différence entre les deux échantillons peut s'expliquer par des niveaux d'oxydation différents, c'est-à-dire que l'échantillon 2 peut encore contenir de la silice poreuse qui limite la propagation. Il convient de noter que le processus d'oxydation native recommence dès que l'échantillon est exposé à l'air ambiant. Par conséquent, l'intervalle de temps entre la fin du trempage dans le HF et le début de la mesure des pertes peut affecter le résultat des mesures de pertes. Cet intervalle de temps n'est pas exactement le même pour les deux échantillons, en raison de la préparation de la caractérisation et de la procédure d'alignement de l'échantillon qui peut varier de quelques dizaines de minutes.

### 4.3.3 Oxydation thermique du silicium poreux

De la section précédente, on peut déduire que l'utilisation du silicium poreux dans les applications MIR, telles que l'optique intégrée à température ambiante, est limitée en raison de son caractère instable au fil du temps. Lorsqu'il est stocké à l'air ambiant, les parois des pores s'oxydent partiellement, ce qui modifie l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. L'instabilité du SiP est également liée aux contraintes mécaniques induites dans les couches lors du processus de gravure électrochimique [300]. Pour s'affranchir du vieillissement et stabiliser le SiP, une oxydation thermique partielle est utilisée [287], notamment dans les applications optiques telles que les guides d'ondes optiques [301]. En plus de recouvrir sa surface interne d'une fine couche en silice thermiquement stable, l'oxydation thermique permet de transformer la forte contrainte résiduelle du SiP en une faible contrainte [302]. Elle permet également d'améliorer le caractère hydrophile du silicium poreux pour des fonctions de bio-liaison utiles pour un capteur optique [284]. L'oxydation thermique du SiP peut conduire au rétrécissement des pores, plutôt qu'à leur élargissement. La silice occupe un volume plus important que le silicium d'origine. En conséquence, les pores sont partiellement remplis de  $\text{SiO}_2$ . Cela engendre une réduction de leur taille et

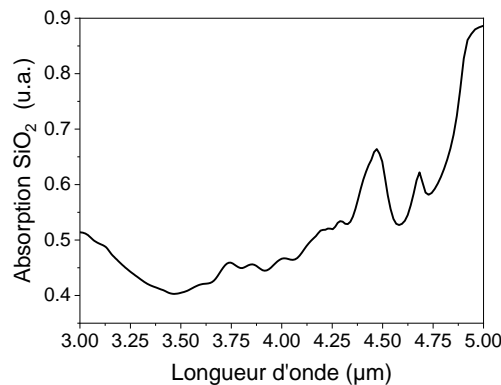
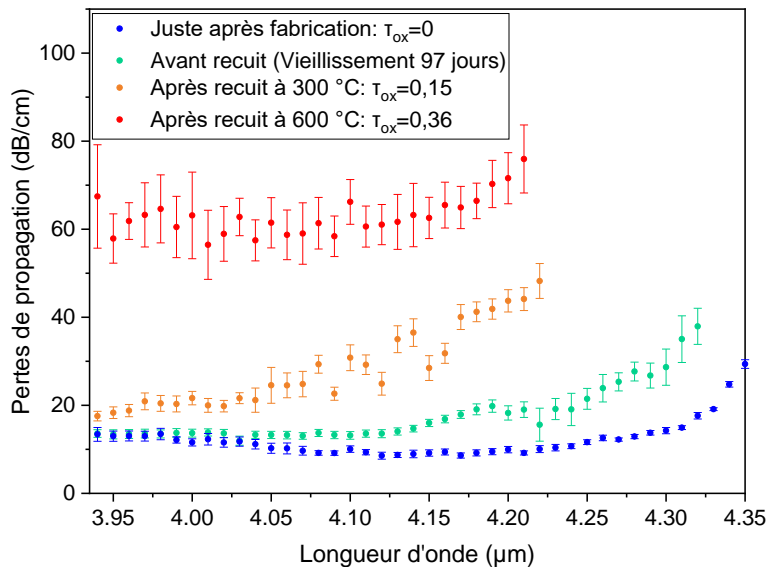


Fig. 4.19 : Spectre d'absorption à température ambiante de la silice reproduit d'après la base de données NIST

une diminution de la porosité globale du matériau, entraînant une réduction de sa surface spécifique [303], ce qui n'est pas souhaitable pour maximiser la sensibilité du futur capteur optique fabriqué. Comme notre gamme de longueur d'onde de travail est dans le MIR, on s'attend à ce que l'oxydation thermique perturbe le bon guidage des modes optiques en rajoutant des pertes de propagation dues à la silice. La *figure 4.19* montre en effet une absorption élevée et croissante de la silice entre  $\lambda = 3,5$  et  $5 \mu\text{m}$ . Ce comportement prédit l'augmentation des pertes de propagation pour les guides d'ondes en SiP suite à une oxydation thermique ou à son vieillissement, comme on a pu le voir sur la *figure 4.17*.

Pour mettre en évidence l'influence de l'oxydation thermique sur les pertes de propagation dans la gamme de longueurs d'onde de travail, différents processus de recuit correspondant à différents niveaux d'oxydation sont appliqués à l'échantillon 2 : pré-oxydation à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , oxydation à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , et oxydation totale à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , chacun d'une durée d'une heure. Les taux d'oxydation correspondants sont respectivement 15 %, 36 % et 100 % [304]. Les recuits sont appliqués 97 jours après la fabrication de l'échantillon 2.

Les pertes de propagation ont été mesurées après chaque période de recuit et les résultats sont présentés dans la *figure 4.20*. Les pertes de propagation augmentent progressivement sur toute la gamme de longueurs d'onde après le recuit à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec une coupure de transparence juste après  $\lambda = 4,22 \mu\text{m}$ .



**Fig. 4.20 :** Pertes de propagation en fonction de la longueur d'onde pour des guides d'onde en SiP issus de l'échantillon 2 avant le recuit, après un recuit à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  et à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$

Pour le deuxième niveau d'oxydation à  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , des pertes plus élevées sont mesurées. Elles se stabilisent autour de  $60 \text{ dB/cm}$  jusqu'à  $\lambda = 4,13 \mu\text{m}$  puis augmentent progressivement pour atteindre la valeur de  $75 \text{ dB/cm}$  à  $\lambda = 4,21 \mu\text{m}$  qui est la limite de transparence de ce niveau de recuit. Un dernier recuit est réalisé à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Aucun signal MIR n'est détecté à la sortie des guides d'onde malgré une bonne transmission dans la longueur d'onde NIR ( $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ ) comme le montre la *figure 4.21*. L'oxydation de l'échantillon est ici totale. Le fait qu'il y ait une transmission à  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  mais pas autour de  $4 \mu\text{m}$  signifie que le circuit optique n'est pas endommagé, seule la structure est passée d'une oxydation partielle à une oxydation totale. Cela est cohérent avec le fait que la silice est significativement absorbante dans les longueurs d'onde de travail dans le MIR. Les résultats obtenus à partir des mesures de pertes montrent, en effet, que plus la température de recuit est élevée, plus les pertes de propagation augmentent, ce qui est cohérent avec une oxydation plus importante de l'échantillon [305].



La stabilité des structures guidantes en SiP est nécessaire pour l'utiliser comme plateforme pour la conception d'un capteur dans le MIR. La fonctionnalisation des couches poreuses par greffage de molécules [306] est une approche intéressante pour la passivation des structures guidantes, ce qui permettra de s'affranchir de l'oxydation native et stabiliser ainsi les performances de la plateforme SiP dans le MIR et d'apporter de la sélectivité lors de la détection [307]. Les structures guidantes permettant une détection de volume sont généralement caractérisées par des pertes de propagation élevées, à cause de la diffusion de volume [308] et de l'adsorption [309] des molécules présentes dans l'air ambiant,

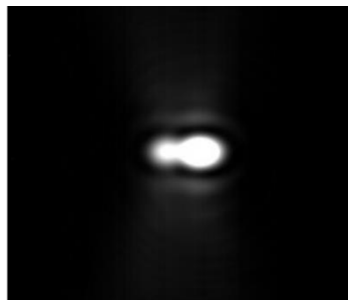


Fig. 4.21 : Image prise avec une caméra IR à  $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$  après le recuit à  $900^\circ\text{C}$

notamment la vapeur d'eau. Cependant, ces pertes élevées ne limitent pas forcément les performances de la transduction comparées aux plateformes en matériaux massifs avec une transduction à champs évanescent[310]. Il a été récemment rapporté un guide d'onde slot en Si avec une détection de volume, utilisé pour la transduction du méthane à des niveaux de concentration inférieurs au ppm. Les auteurs avaient estimé les pertes de propagation à 14 dB/cm avec la présence d'une couche d'eau de 0,25 nm d'épaisseur sur les structures guidantes. Ces pertes ont été réduites à 8 dB/cm après un recuit de 10 min à  $115^\circ\text{C}$ , tout en mesurant les pertes sous un flux continu d'azote. Cette étude montre que même avec des pertes de propagation élevées, il est possible d'obtenir de meilleures performances de transduction que les plateformes avec des pertes faibles grâce à la détection de volume.

## 4.4 Conclusion

Nous avons vu avec ce chapitre la fabrication des circuits en optique intégrée pour le MIR avec une plateforme en silicium poreux. Une étude théorique a été menée en utilisant des simulations pour définir les dimensions des structures guidantes, en se basant sur les valeurs des indices et des épaisseurs des couches en SiP. Le facteur de confinement externe a également été calculé numériquement pour les dimensions des guides d'onde fabriqués, avec des valeurs de 111 % et 112 % obtenues respectivement pour les modes TE et TM. Ces valeurs dépassent largement celles obtenues avec la plateforme ChGs, démontrant ainsi la performance de l'interaction lumière-matière en volume grâce à la couche poreuse, qui s'avère prometteuse pour la transduction.

Ensuite, la procédure de fabrication des couches poreuses a été décrite, mettant en œuvre l'anodisation électrochimique. Les indices de réfraction des couches fabriquées ont été déterminés à partir des spectres de réflectance des couches en SiP dans le MIR. Un procédé technologique a été appliqué sur les couches poreuses pour la mise en forme des circuits optiques intégrés. Les circuits fabriqués ont été caractérisés pour déterminer les pertes de propagation dans le MIR. Les valeurs de pertes relevées sont élevées par rapport à la littérature. La détection de volume engendrée ici augmente significativement l'interaction lumière-matière entre le mode optique guidé et les molécules à détecter. Cependant, cette interaction entraîne également une augmentation des pertes de propagation en raison de la diffusion de volume et de l'absorption des molécules présentes dans l'air ambiant qui s'infiltrent dans les couches poreuses.

L'évolution des pertes de propagation a été étudiée en fonction du vieillissement des structures guidantes et de l'oxydation des couches poreuses avec différents niveaux de recuit. Cela a montré l'influence de la silice poreuse sur la propagation dans les guides d'onde qui augmente les pertes de propagation limitant ainsi leur performance dans le MIR. Dans le but de réduire les pertes de propagation, il est intéressant de fonctionnaliser les couches poreuses afin de se prémunir de l'oxydation native du SiP et de favoriser une sélectivité lors de la détection.

Bien que l'utilisation de silicium poreux entraîne des pertes de propagation élevées, cette plateforme reste intéressante pour la transduction en raison de l'augmentation significative du facteur de confinement externe qu'elle permet. Cette augmentation peut être bénéfique pour améliorer les performances de la transduction. Le dernier chapitre de cette étude se concentre d'ailleurs sur la transduction des différentes plateformes déjà présentées.



---

# Chapitre 5 : TRANSDUCTION

5.1	CARACTERISTIQUES DE LA TRANSDUCTION EN OPTIQUE INTEGREE .....	103
5.1.1	Beer-Lambert .....	103
5.1.2	Facteur de confinement externe .....	103
5.1.3	Sensibilité.....	103
5.1.4	Limite de détection.....	104
5.1.5	Figure de mérite .....	104
5.2	MICROFLUIDIQUE .....	105
5.2.1	Le flux laminaire .....	106
5.2.2	La microfluidique pour le contrôle de l'interaction lumière-matière.....	107
5.3	MISE EN FORME ET MONTAGE DES CELLULES FLUIDIQUES.....	108
5.3.1	Design de la cellule fluide.....	108
5.3.2	Montage sur circuit optique intégré.....	109
5.3.3	Préparation des concentrations et régulation des flux.....	110
5.3.3.1	Phase liquide .....	110
5.3.3.2	Phase gazeuse .....	111
5.4	TRANSDUCTION EN PHASE GAZEUSE.....	112
5.4.1	Transducteur en verres de chalcogénure .....	112
5.4.1.1	Absorption à partir des bases de données pour des gaz .....	112
5.4.1.2	Résultats expérimentaux de transduction du CO <sub>2</sub> .....	113
	Mode balayage .....	113
	Mode $\lambda$ fixe .....	113
5.4.1.3	Estimation expérimentale de $\Gamma$ pour la plateforme ChGs.....	116
5.4.2	Transducteur en silicium poreux .....	119
5.4.2.1	Mesures de transduction de CO <sub>2</sub> avec la plateforme SiP .....	119
	a) Mode balayage .....	119
	b) Mode $\lambda$ fixe.....	120
5.4.2.2	Longueur d'interaction pour la plateforme SiP .....	121
5.4.2.3	Estimation expérimentale de $\Gamma$ pour la plateforme SiP .....	123
5.5	TRANSDUCTION EN PHASE LIQUIDE .....	125
5.5.1	Phase liquide autour de $\lambda = 4 \mu\text{m}$ .....	125
5.5.1.1	Spectre d'absorption solvant/analyte .....	125
5.5.1.2	Transmission expérimentale des solvants utilisés .....	126
5.5.1.3	Résultats expérimentaux de transduction .....	127
	a) Acétonitrile dans l'eau.....	127
	Mode balayage .....	127
	Mode $\lambda$ fixe .....	128
	b) Acétonitrile dans l'éthanol .....	130
	Mode balayage .....	130
	Mode $\lambda$ fixe .....	131
5.5.1.4	Longueur d'interaction pour la plateforme ChGs.....	133
5.5.2	Phase liquide autour de $\lambda = 7 \mu\text{m}$ .....	134
5.5.2.1	Spectres d'absorption solvant/analyte.....	134
5.5.2.2	Transmission expérimentale des solvants utilisés .....	135
5.5.2.3	Résultats expérimentaux de transduction .....	136
	a) Acide acétique dans l'acétonitrile.....	136
	Mode balayage .....	136
	Mode $\lambda$ fixe .....	137
	b) Ethanol dans l'acétonitrile .....	139
	Mode balayage .....	139
	Mode $\lambda$ fixe .....	140
	c) Isopropanol dans l'acétonitrile .....	141
	Mode balayage .....	141
	Mode $\lambda$ fixe .....	141
	d) Isopropanol dans le cyclohexane .....	142
	Mode balayage .....	143
	Mode $\lambda$ fixe .....	143
5.5.3	Milieu complexe.....	145
5.5.3.1	Discernement de deux molécules isomères.....	145
5.5.3.2	Déconvolution des spectres de mélanges de deux solutions .....	145
5.6	CONCLUSION .....	147

Dans ce chapitre, nous utiliserons le banc de caractérisation décrit dans le *point 2.3.2* en mode capteur en effectuant des mesures de transduction. Le *point 1.4.4* a fourni un état de l'art de la transduction en optique intégrée dans le moyen infrarouge (MIR), mettant en lumière différentes plateformes de transduction avec parfois des limites de détection (*LoD*) à des niveaux de concentration d'ultra-traces.

Les deux chapitres précédents furent dédiés à la mise en forme des deux plateformes en optique intégrée à base de verres de chalcogénure et de silicium poreux. Ces plateformes ont été également caractérisées en termes de transmission et de pertes de propagation dans le moyen infrarouge. L'objectif de ce dernier chapitre est d'évaluer les capacités de transduction de ces plateformes.

Une partie microfluidique est ajoutée aux structures guidantes pour le contrôle de l'interaction lumière-matière, en collaboration avec Rémi Courson de l'Ifremer. Cette microfluidique a été soumise à plusieurs tests afin d'évoluer vers une solution suffisamment robuste pour supporter les flux de gaz et de liquides en contact avec les guides d'onde.

Les bases de données telles que HITRAN et NIST sont exploitées afin de préparer des couples analyte-solvant en fonction de leurs absorptions respectives dans la plage de longueurs d'onde de travail correspondant à la source laser dont nous disposons. Les molécules cibles ont été identifiées préalablement. Elles sont d'abord classées selon leurs phases, liquide ou gazeuse, puis regroupées en deux catégories selon leurs pics d'absorption : une catégorie présentant une forte absorption dans une plage de longueur d'onde entre 4 et 5  $\mu\text{m}$ , et une seconde catégorie entre 7 et 8  $\mu\text{m}$ . Pour la démonstration de la transduction en phase gazeuse, le dioxyde de carbone est utilisé. En ce qui concerne la phase liquide, l'acétonitrile, l'éthanol, l'isopropanol et l'acide acétique sont employés. Pour la préparation des solutions à base de ces molécules, le choix du solvant dépend de sa transparence dans la plage de longueurs d'onde de travail. Afin de garantir un environnement propice à des mesures de transduction précises et fiables, il est essentiel de sélectionner un solvant approprié pour la dilution de l'analyte, sans introduire d'absorption supplémentaire dans le milieu.

Les mesures de transduction sont réalisées soit par balayage en longueur d'onde, permettant d'observer l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la concentration des molécules sondées, soit de manière statique en fixant la longueur d'onde correspondant à un pic d'absorption de l'analyte en fonction des concentrations. Les résultats obtenus sont analysés et traités pour extraire les constantes relatives aux analytes, telles que le coefficient d'absorption molaire, ainsi que celles relatives au guide d'onde, comme le facteur de confinement externe. Les limites de détection (*LoD*) sont également calculées à partir des mesures réalisées. L'évolution de la sensibilité en fonction de la longueur d'interaction est étudiée pour estimer les longueurs optimales pour nos plateformes, une fois en phase gazeuse en utilisant le SiP et une seconde fois en phase liquide en utilisant les ChGs.

## 5.1 Caractéristiques de la transduction en optique intégrée

Les capteurs en optique intégrée étudiés reposent sur la spectroscopie d'absorption pour détecter et quantifier des analytes dans un milieu donné, conformément à la loi de Beer-Lambert. Des critères tels que la sensibilité et la limite de détection sont des paramètres essentiels pour évaluer les performances des capteurs. Pour une comparaison objective des capteurs, il est utile de considérer exclusivement les performances de la partie de transduction, en isolant l'influence de la source laser et du détecteur utilisé. Ainsi, une figure de mérite peut être définie pour les tests de transductions effectués.

### 5.1.1 Beer-Lambert

La spectroscopie d'absorption se positionne parmi les techniques de détection les plus utilisées dans les capteurs optiques intégrés. Un tel dispositif fournit un signal optique qui suit la loi de Beer-Lambert :

$$P(\lambda) = P_{in}(\lambda) e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{analyte})} e^{-(\alpha(\lambda) L_{waveguide})} \quad (Eq. 5.1)$$

Avec  $P_{in}$  la puissance incidente,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption,  $\Gamma$  le facteur de confinement externe qui représente la fraction du champ électromagnétique interagissant avec les molécules d'analyte,  $C$  la concentration de l'analyte,  $L_{analyte}$  la longueur d'interaction entre l'analyte et le mode optique,  $\alpha$  les pertes de propagation et  $L_{waveguide}$  la longueur du guide d'onde. Dans la configuration où la longueur du guide d'onde est fixe, le terme lié aux pertes de propagation dans l'équation 5.1 devient une constante. Ce dernier peut donc être inclus dans  $P_{in}(\lambda)$ . Le signal optique de sortie devient ainsi :

$$P(\lambda) = P_{in}(\lambda) e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{analyte})} \quad (Eq. 5.2)$$

### 5.1.2 Facteur de confinement externe

Dans le cas des plateformes à base de matériaux massifs, l'interaction lumière-matière se produit à la surface des structures guidantes grâce aux champs évanescents. Le facteur de confinement externe, noté  $\Gamma$ , est constitué principalement de la fraction du champ évanescent.

$$\Gamma = n_g \frac{\iint_{analyte} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy} \quad (Eq. 5.3)$$

Avec  $n_g$  l'indice de groupe,  $\epsilon$  la permittivité et  $E$  le champ électrique.

Dans le cas où cette interaction se produit dans le volume des guides d'onde, comme dans le cas des guides slots ou des guides fabriqués à partir de matériaux poreux, le facteur  $\Gamma$  prend en compte tout le volume dans lequel le mode optique peut interagir avec les molécules à détecter, augmentant ainsi l'efficacité de l'interaction lumière-matière. Pour un guide d'onde avec des couches (guidantes et de confinement) poreuses, la grandeur  $\Gamma$  est exprimée par la formule suivante, qui prend en compte l'interaction survenue dans chaque couche avec les porosités respectives :

$$\Gamma = n_g \left( \frac{\iint_{analyte} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy} + Porosité_{guide} \frac{\iint_{guide} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy} + Porosité_{clad} \frac{\iint_{clad} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \epsilon |\vec{E}|^2 dx dy} \right) \quad (Eq. 5.4)$$

### 5.1.3 Sensibilité

La sensibilité  $S$  est une grandeur importante dans le domaine des capteurs. Appliquée au contexte spécifique de la transduction en optique intégrée, la sensibilité se définit comme le rapport entre la variation de la puissance optique à la sortie du guide d'onde par rapport à la variation de la concentration des molécules à détecter. Elle quantifie ainsi la réaction du capteur aux variations de la substance ciblée,

évaluant l'efficacité et la précision des mesures réalisées. Cette grandeur peut être calculée en dérivant l'équation 5.2 par rapport à la concentration de l'analyte  $C$  :

$$\begin{aligned} S(\lambda) &= \frac{dP(\lambda)}{dC} \\ &= \epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) L_{analyte} P_{in}(\lambda) e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{analyte})} \end{aligned}$$

On obtient la formule suivante :

$$S(\lambda) = \epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) L_{analyte} P(\lambda) \quad (Eq. 5.5)$$

### 5.1.4 Limite de détection

Le Limite de Détection ( $LoD$ ) représente la plus faible concentration de l'analyte que le capteur peut détecter. Elle dépend de la valeur des pertes de propagation du transducteur, de son facteur de confinement externe mais également de la stabilité et la résolution de la source laser et du détecteur au sein du capteur.

La  $LoD$  peut être déterminée par l'équation suivante [188] :

$$LoD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad (Eq. 5.6)$$

Avec  $\sigma$  la variance du bruit du système et  $S$  la sensibilité.

Dans le contexte de la transduction, une autre mesure importante à considérer est la Limite de Quantification ( $LoQ$ ). Cette grandeur spécifie la concentration la plus faible pouvant être quantifiée, et elle peut être évaluée à l'aide de l'équation suivante [311] :

$$LoQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad (Eq. 5.7)$$

### 5.1.5 Figure de mérite

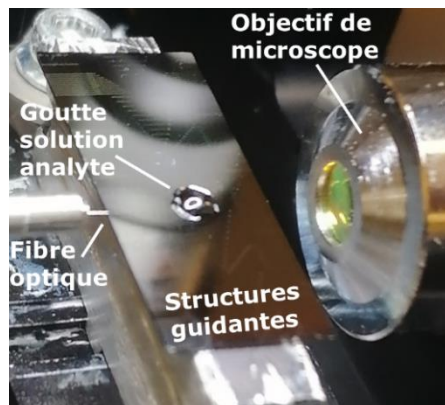
L'évaluation de la performance des capteurs optiques intégrés s'effectue généralement en comparant les valeurs des Limites de Détection ( $LoD$ ). Cette approche peut compromettre l'équité de l'évaluation en particulier en ce qui concerne la transduction, car elle introduit des biais liés à la stabilité et à la résolution de la source laser ainsi que du détecteur. Il existe un critère spécifique qui se concentre exclusivement sur la partie transducteur du capteur, à savoir la figure de mérite ( $FoM$ ) qui dépend de deux paramètres du transducteur, les pertes de propagation  $\alpha$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et le facteur de confinement externe  $\Gamma$  (sans unité) :

$$FoM = \frac{\Gamma}{\alpha} \quad (Eq. 5.8)$$

La  $FoM$  (en  $\text{cm}$ ) démontre que minimiser les pertes de propagation et maximiser le facteur de confinement externe augmente la performance du transducteur, indépendamment de la source laser et du détecteur.

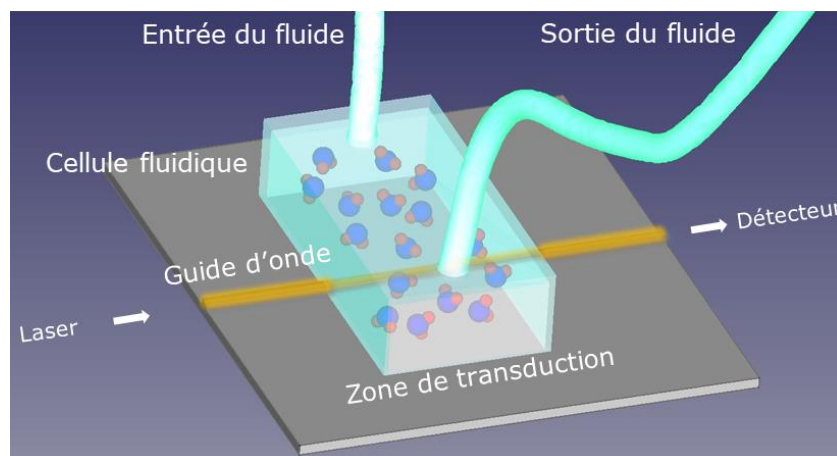
## 5.2 Microfluidique

Au sein du capteur, la détection des molécules polluantes nécessite un contact entre les structures guidantes et les molécules analytes. En phase liquide, déposer des gouttes de la solution analyte sur les guides d'onde peut être utilisé à des fins de démonstration et de preuve de concept de la transduction, comme illustré dans la *figure 5.1*. Cependant, cette technique présente des limites pour des mesures de transduction précises. La longueur d'interaction, qui est la distance le long de laquelle les molécules interagissent avec le mode guidé dans un guide d'onde, n'est pas soigneusement contrôlée d'une goutte à l'autre. De plus, la volatilité éventuelle de la solution réduit la stabilité de la mesure à un temps très court. Il est également difficile de déposer des gouttes de solution sur une surface hydrophile qui s'étend le long de l'échantillon, recouvrant ainsi les facettes d'entrée et de sortie des guides d'onde.



*Fig. 5.1 : Test de transduction en déposant une goutte de l'analyte sur le guide d'onde*

Afin de surmonter ces contraintes, nous avons opté pour l'utilisation de cellules fluidiques intégrées aux structures guidantes, comme illustré sur la *figure 5.2*. Cette configuration rend possible la transduction des analytes en phase gazeuse. Elle assure des mesures de transduction précises, notamment en contrôlant efficacement la longueur du guide d'onde en contact avec la solution analyte. La cellule fluidique permettra également d'ajouter de la compacité au capteur, facilitant ainsi son intégration pour les applications futures.



*Fig. 5.2 : Schéma de la cellule fluidique montée sur l'échantillon*



### 5.2.1 Le flux laminaire

En fluidique, les régimes d'écoulement dépendent des dimensions de la cellule. Un nombre sans dimension appelé le nombre de Reynolds  $Re$  est introduit [312] :

$$Re = \frac{\rho dV}{\nu} \tag{Eq. 5.9}$$

Avec :

$\rho$  la masse volumique du fluide,  $d$  la taille caractéristique du système,  $V$  la vitesse caractéristique,  $\nu$  la viscosité dynamique du fluide. Le nombre  $Re$  caractérise le rapport entre les forces d'inertie et la viscosité. Au sein d'un circuit microfluidique, les seules forces qui dominent sont les tensions de surface. Le régime d'écoulement est majoritairement laminaire. La relation entre le nombre  $Re$  et le régime d'écoulement est illustrée sur la *figure 5.3*. Un régime d'écoulement laminaire est atteint lorsque le nombre de Reynolds est inférieur à 2000. Dans le cadre d'une application de transduction, il est souhaitable d'avoir un flux laminaire pour assurer le bon fonctionnement du capteur, en particulier pour éviter la stagnation des molécules entre deux mesures avec des concentrations différentes.

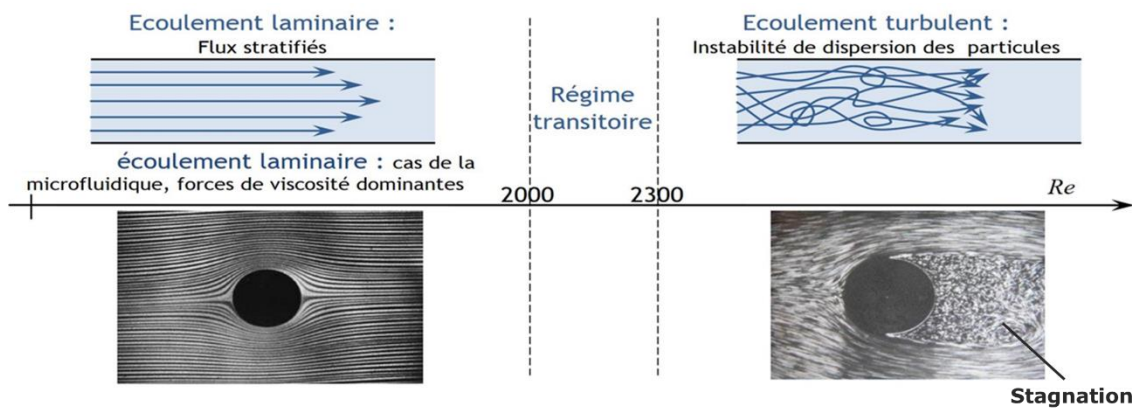


Fig. 5.3 : Caractérisation du type d'écoulement en fonction du nombre de Reynolds  $Re$  [312]

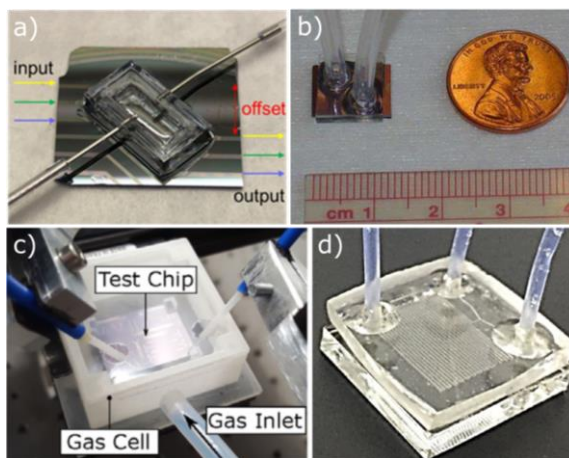
Les nombres de Reynolds correspondant aux différents éléments chimiques qui seront introduits plus tard dans la cellule fluidique sont résumés dans le *tableau 5.1*. Les valeurs obtenues indiquent que le régime d'écoulement pour l'ensemble des substances chimiques, avec une épaisseur du canal fluidique  $d$  de 0,5 mm et une vitesse  $V$  de 0,1 m.s<sup>-1</sup>, est bien laminaire.

	Élément chimique	Viscosité dynamique (Pa.s)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Re (V= 0,1 m/s et d = 0,5 mm)
Liquide	Eau	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	1000	46,6
	Éthanol	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	789	44,3
	Isopropanol	2,3 x 10 <sup>-3</sup>	786	291,1
	Acétonitrile	0,37 x 10 <sup>-3</sup>	784	106,2
	Acide acétique	1,2 x 10 <sup>-3</sup>	1049	49,7
	Cyclohexane	0,9 x 10 <sup>-3</sup>	779	43,6
	Élément chimique	Viscosité dynamique (Pa.s)	Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	Re (V = 1 m/s et d = 0,5 mm)
Gaz	CO <sub>2</sub>	1,5 x 10 <sup>-5</sup>	1,98	9,5
	N <sub>2</sub>	1,8 x 10 <sup>-5</sup>	1,25	5,6

Tab. 5.1 Les nombres de Reynolds correspondant aux différents éléments chimiques qui seront introduits dans la cellule fluidique. Les valeurs des viscosités dynamiques sont obtenus à partir de la ref [313]

## 5.2.2 La microfluidique pour le contrôle de l'interaction lumière-matière

Les avancées majeures démontrées au sein des plateformes en optique intégrée dans le MIR ont eu un impact majeur sur le développement de capteurs spectroscopiques "Lab-on-a-Chip". Ces dispositifs ont la capacité de mener des analyses de laboratoire à une échelle miniaturisée sur site. Ils permettent d'obtenir des informations quantitatives chimiques sur des échantillons en phase gazeuse ou liquide tels que l'air, l'eau, le sang, la sueur, la salive... tout en utilisant un volume minimal d'échantillon [28]. L'interaction entre l'analyte et la partie transduction du capteur est assurée par des dispositifs microfluidiques. Les polymères les plus utilisés dans la fabrication de circuits microfluidiques sont les fluoropolymères, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), les polymères de cyclo-oléfine, le polydiméthylsiloxane (PDMS), les copolymères (COP/COC) et les polymères de thiol-ène (TE) [318]. Leurs propriétés de transparence ont permis leur utilisation en optique intégrée [319]. Depuis son introduction pour la microfluidique en 1998, le PDMS est le polymère le plus utilisé pour les cellules microfluidiques [320] [321]. Plusieurs entreprises sont fondées pour proposer des solutions personnalisées en terme de technologies microfluidiques pour l'analyse sans traitement manuel d'une série de substances chimiques à faible volume [322]. Ces circuits microfluidiques permettent aux capteurs de rester compacts en gardant une efficacité d'analyse aussi maîtrisée que celle réalisée dans les laboratoires classiques. Les avancées dans les techniques d'impression 3D ont abouti à des réalisations en microfluidique des cellules de l'ordre du centimètre et même du millimètre avec des résolutions jusqu'au 5  $\mu\text{m}$  [323]. Des débits inférieurs à quelques  $\mu\text{L}/\text{min}$  ont été rapportés [324] [325].



**Fig. 5.4 :** Exemple de Cellules fluidiques rapportées dans la littérature : a) Cellule en PDMS utilisée pour la transduction des vapeurs d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol [314]. b) Cellule en PDMS utilisée pour la détection du N-méthylaniline [315]. c) Cellule en PMMA utilisée pour la transduction du  $\text{CO}_2$  [316]. d) Cellule obtenue par moulage en carbone vitreux utilisée pour la détection du toluène [317]

Différentes réalisations de circuits fluidiques pour la transduction en optique intégrée ont été rapportées dans la littérature. La figure 5.4a montre une cellule PDMS montée sur un échantillon avec des guides d'onde en SiN [314]. Des transductions des substances volatiles sont démontrées en utilisant les vapeurs d'acétone, d'éthanol et d'isoprène. Une détection du N-méthylaniline à l'aide d'un échantillon en verres de chalcogénure sur lequel est montée une cellule fluidique en PDMS est illustrée sur la figure 5.4b [315].

La figure 5.4c illustre l'utilisation du PMMA (polymethyl methacrylate) pour la conception d'une cellule fluidique pour la détection du  $\text{CO}_2$  avec des guides d'onde en Si [316]. En outre, on observe un

exemple de cellule en verre fabriquée à l'aide d'un processus de moulage en carbone vitreux comme le montre la Fig 5.4d. La rigidité de la cellule est démontrée en utilisant du toluène [317].

Le choix de la cellule fluïdique est largement influencé par la transparence du matériau utilisé dans sa fabrication. Les appuis de la cellule sur l'échantillon engendrent un contact physique avec les guides d'onde. Il est préférable que le matériau de fabrication présente une faible absorption, en particulier aux longueurs d'onde de travail, notamment autour de  $\lambda = 4,3$  et  $7,2 \mu\text{m}$  dans notre cas. La figure 5.5 montre les spectres de transmission du PMMA et du PDMS calculés à partir de leurs indices de réfraction [326]. Spécifiquement dans la plage de longueurs d'onde autour de  $4,3 \mu\text{m}$ , les deux polymères semblent présenter une transparence très satisfaisante pour la fabrication de cellules fluïdiques, sans compromettre la propagation des modes optiques au sein des guides d'onde. Cependant, aux alentours de  $7,2 \mu\text{m}$ , la transmission du PDMS semble être meilleure. Pour cela, nous avons opté pour le PDMS pour la conception des cellules fluïdiques impliquées dans ce travail.

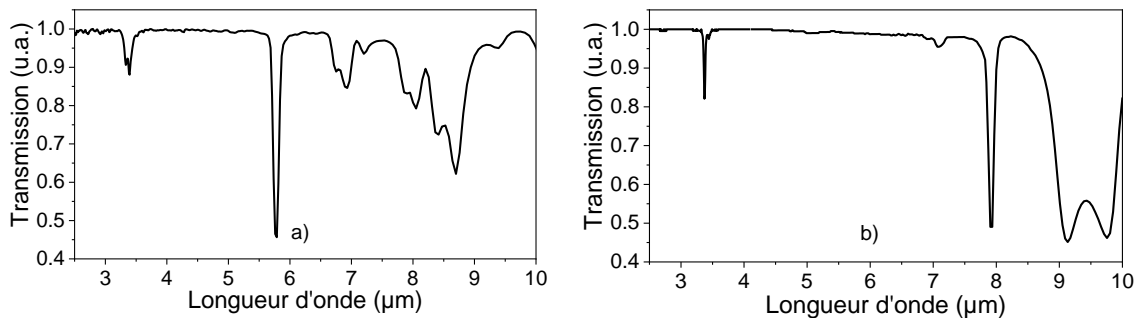


Fig. 5.5 : Spectre de Transmission du a) PMMA b) PDMS [326]

### 5.3 Mise en forme et montage des cellules fluïdiques

#### 5.3.1 Design de la cellule fluïdique

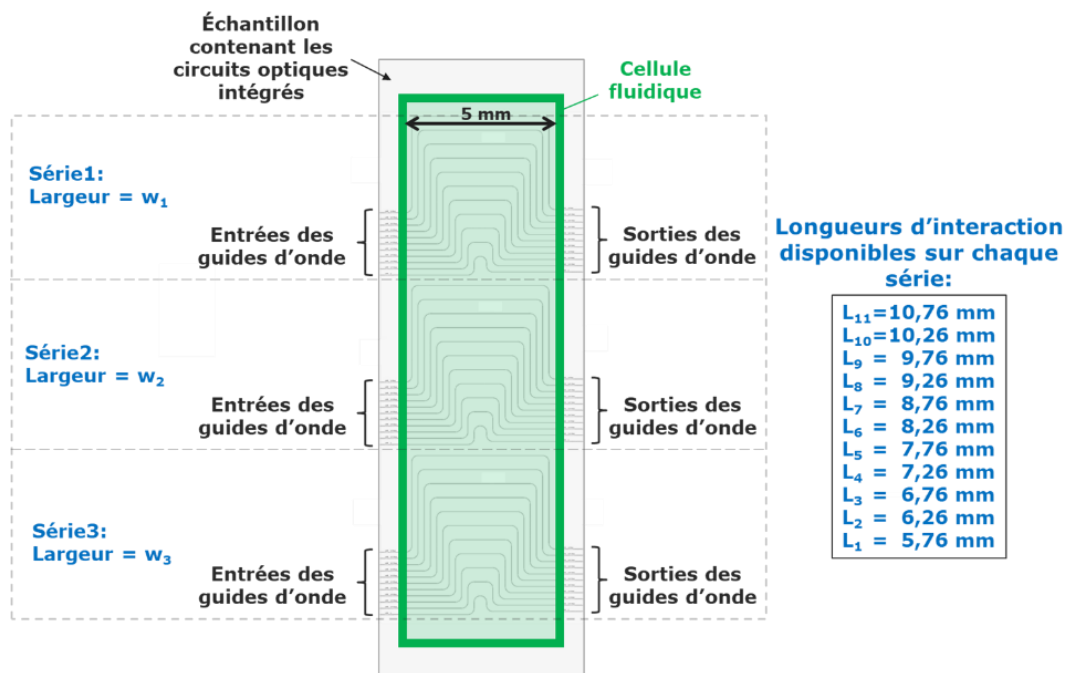


Fig. 5.6 : Schéma de la disposition de la cellule fluïdique sur les structures guidantes

Il est important de déposer la cellule fluïdique sur l'échantillon de manière à ne pas obstruer les facettes d'entrée et de sortie des guides d'onde du circuit optique intégré comme illustré sur la *figure 5.6*. Le masque utilisé présente plusieurs séries de guides d'onde de longueurs différentes, offrant ainsi la possibilité de précisément ajuster la longueur d'interaction avec les substances chimiques sondées selon les guides d'onde choisis. La distance d'interaction la plus courte est de 5,76 mm. L'excédent de 0,76 mm par rapport à la largeur de la cellule fluïdique qui est de 5 mm, s'explique par la courbure des guides d'onde, qui décale les axes d'entrée et de sortie. Cette configuration vise à réduire le signal parasite qui arrive directement au détecteur sans passer par les guides d'onde, comme déjà évoqué dans le *point 2.2.1*. Par conséquent, la distance maximale d'interaction est de 10,76 mm. Le masque de photolithographie contient plusieurs largeurs de guides d'onde, comme illustré sur la *figure 5.6*, qui présente trois séries de guides d'onde, chacune ayant une largeur distincte.

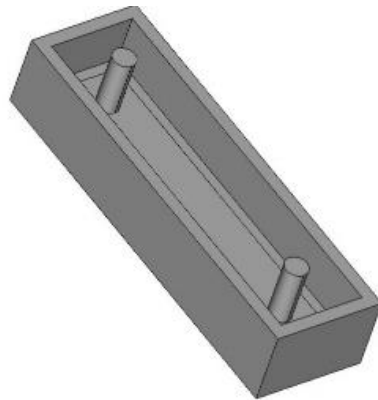


Fig. 5.7 : Dessin par CAO du moule de la cellule fluïdique pour l'impression 3D

La fabrication de la cellule fluïdique est assurée par Rémi Courson, travaillant à l'Ifremer. Tout d'abord, un moule est créé à l'aide d'un logiciel CAO (*Fig. 5.7*) avant d'être matérialisé grâce à une imprimante 3D. Une solution de polydiméthylsiloxane (PDMS) "*Sylgard™ 184*" est préparée avec un taux d'agent de réticulation de 5 % en masse de PDMS. L'ensemble est ensuite soumis à un dégazage sous vide pour éliminer les bulles présentes dans la solution. La polymérisation du PDMS est ensuite réalisée dans un four à 100°C.

### 5.3.2 Montage sur circuit optique intégré

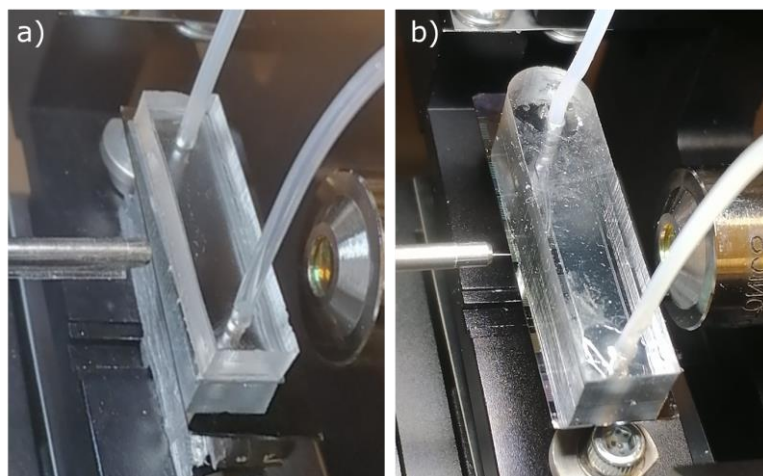
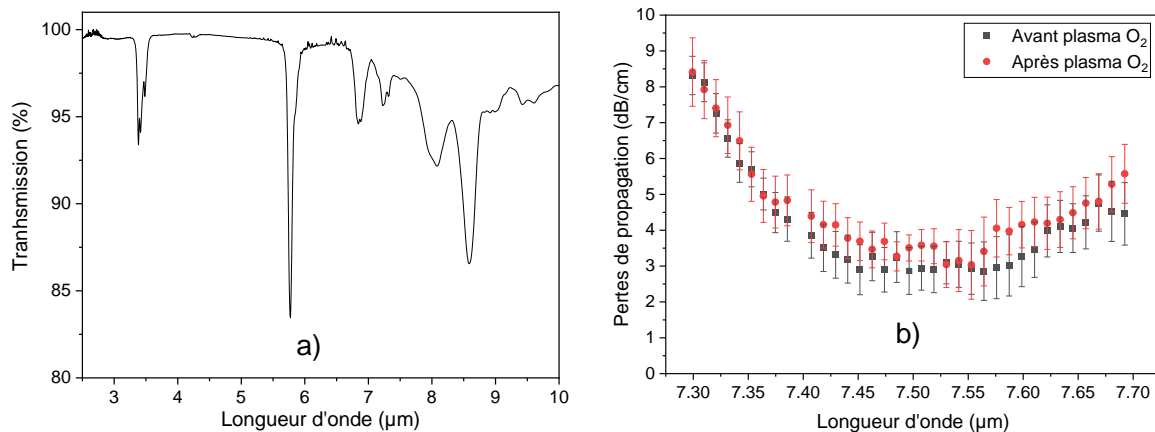


Fig. 5.8 : Cellules fluïdiques montées un échantillon en verres de chalcogénure a) avec un ruban adhésif double face b) en utilisant un traitement plasma O<sub>2</sub>

Après le démoulage, la cellule fluïdique est prête pour le montage. Du ruban adhésif double face est découpée au moyen d'une découpe laser pour une dimension qui correspond aux points de contact de la cellule fluïdique. La cellule est ensuite fixée sur l'échantillon (*Fig. 5.8a*) de manière à ce que le sens du flux soit perpendiculaire aux guides d'onde. Dans le cas des tests de transduction en phase liquide, il peut se produire une réaction entre les substances chimiques utilisées et le ruban adhésif, entraînant ainsi le décollement de la cellule. Pour remédier à cette situation, une autre cellule fluïdique, dotée d'une surface de contact plus étendue est utilisée. Cette dernière est montée sur les échantillons à l'aide d'un traitement au plasma  $O_2$  (*Fig. 5.8b*).

Nous avons mesuré la transmittance du ruban adhésif double face, utilisé pour fixer la cellule fluïdique dédiée à la transduction du  $CO_2$ , afin de déterminer s'il y avait une influence sur la propagation de la lumière dans les structures guidantes. Les résultats montrent que le ruban adhésif est transparent dans la zone d'absorption du  $CO_2$  autour de  $4,23$  (*figure 5.9a*), mais qu'il y a des absorptions à partir de  $5,7$   $\mu m$ . Nous avons également vérifié l'influence du traitement plasma  $O_2$ , nécessaire pour monter les cellules fluïdiques dédiées à la transduction des liquides, sur les pertes de propagation mesurées de  $\lambda = 7,3$  à  $7,7$   $\mu m$ . Les résultats indiquent une légère influence, qui ne dépasse pas  $1,1$  dB/cm au maximum (*figure 5.9b*). Cette influence négligeable n'affecte pas le déroulement des tests de transduction.



**Fig. 5.9 :** a) Transmittance du ruban adhésif double face utilisé pour fixer la cellule fluïdique dédiée à la transduction du  $CO_2$  mesurée de  $\lambda = 2,5$  à  $10$   $\mu m$ . b) Comparaison des pertes de propagation avant et après une exposition de 2 minutes au plasma  $O_2$  de  $\lambda = 7,3$  à  $7,7$   $\mu m$

### 5.3.3 Préparation des concentrations et régulation des flux

La préparation des concentrations des substances analytes est une étape importante pour mener d'une manière efficace les tests de transduction. Plus les concentrations sont précises, plus les résultats des mesures sont fiables.

#### 5.3.3.1 Phase liquide

Pour contrôler le flux des liquides traversant la cellule fluïdique, nous utilisons une pompe péristaltique Reglo ICC de chez Ismatec (*Fig. 5.10*). Sa capacité à fournir des débits très faibles (quelques centaines de  $\mu L/min$ ) en fait un choix idéal pour préserver l'étanchéité du circuit fluïdique du capteur intégré lors des mesures de transduction. Cette pompe est également utilisée pour préparer des concentrations très faibles, soit en utilisant un dispositif en forme de « Y » avec deux canaux, soit en comptant le nombre de gouttes d'une substance chimique pour obtenir un volume spécifique, puis en divisant ce volume par le nombre de gouttes. Ainsi, une goutte de l'analyte dans une dizaine de ml de solvant nous met dans une configuration de tests de détection de trace. Il est important de noter que le volume d'une goutte



**Fig. 5.10 :** Pompe péristaltique Reglo ICC, Ismatec utilisée pour contrôler avec précision le flux des liquides lors des tests transduction

d'une substance chimique à une autre, car les propriétés physiques responsables de la formation d'une goutte, telles que la viscosité, la densité volumique et la tension de surface, sont spécifiques à chaque substance chimique [327]. Une fois les solutions préparées avec des concentrations bien identifiées, elles sont envoyées à travers des flexibles connectés à la cellule fluidique dont le flux est contrôlé par la pompe péristaltique. Les débits utilisés lors des mesures de transduction sont autour de 300  $\mu\text{L}/\text{min}$ .

### 5.3.3.2 Phase gazeuse

Concernant les gaz, nous avons utilisé principalement le dioxyde de carbone et l'azote pour la détection des gaz. La préparation des concentrations diffère de celle des liquides. Des tuyaux flexibles acheminent le mélange à partir de deux bouteilles de gaz, une contenant du  $\text{N}_2$  pur et l'autre du  $\text{CO}_2$  pur, avec des débits respectifs de 100 sccm et 50 sccm. La *figure 5.11* montre le régulateur de débit utilisé pour contrôler la concentration du  $\text{CO}_2$  dans le mélange gazeux avant son introduction dans la cellule fluidique.



**Fig. 5.11 :** Régulateur de débit massique utilisé pour le contrôle des concentrations des mélange de gaz avant leur introduction dans la cellule fluidique

Dans la suite, des tests de transduction sont réalisés afin de démontrer l'efficacité sur deux plateformes distinctes : ChGs et SiP. Les mesures de transduction sont conduites soit en " mode balayage", où le balayage en longueur d'onde permet d'observer l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la concentration des molécules sondées et d'identifier les pics d'absorption, soit en "mode  $\lambda$  fixe", où l'émission laser est fixée à la longueur d'onde correspondant à un pic d'absorption de l'analyte. Ce mode permet d'observer l'évolution de la transmission en fonction de la concentration, afin de vérifier la conformité des courbes avec la loi de Beer-Lambert. Le "mode  $\lambda$  fixe" permet également de moyennner l'amplitude les points de mesure sur des durées plus longues que le " mode balayage". Cela permet de relever des valeurs plus précises et plus stables.

Le processus d'analyse des résultats s'effectue par l'extraction des constantes associées aux analytes, telles que les coefficients d'absorption molaire, ainsi qu'aux guides d'onde, tel que le facteur de confinement externe  $\Gamma$ . Les limites de détection ( $LoD$ ) et les figures de mérite ( $FoM$ ) sont également calculées à partir de ces mesures. Le *tableau 5.2* résume les mesures réalisées et qui seront présentées dans le cadre de ce chapitre pour la preuve de concept de la transduction en optique intégrée dans le MIR. La plateforme ChGs est plus souvent utilisée que la plateforme SiP dont la transparence chute drastiquement à partir de  $\lambda = 4,35 \mu\text{m}$ , comme cela a été démontré dans le chapitre 4, ce qui limite le nombre d'analytes pouvant être sondés.

Phase	Plateforme	Analyte	Solvant	Mode balayage	Mode $\lambda$ fixe
Gaz	ChGs	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	4,14 – 4,33 $\mu\text{m}$	4,28 $\mu\text{m}$
	SiP	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	4,14 – 4,33 $\mu\text{m}$	4,23, 4,26 et 4,28 $\mu\text{m}$
	ChGs	Acétonitrile	Eau	4,30 – 4,50 $\mu\text{m}$	4,44 $\mu\text{m}$
	ChGs	Acétonitrile	Éthanol	4,30 – 4,50 $\mu\text{m}$	4,44 $\mu\text{m}$
	ChGs	Acide acétique	Acétonitrile	6,90 – 7,70 $\mu\text{m}$	7,39 et 7,70 $\mu\text{m}$
Liquide	ChGs	Éthanol	Acétonitrile	7,30 – 7,70 $\mu\text{m}$	7,58 $\mu\text{m}$
	ChGs	2-propanol	Acétonitrile	7,34 – 7,70 $\mu\text{m}$	7,46 $\mu\text{m}$
	ChGs	2-propanol	Cyclohexane	7,00 – 7,70 $\mu\text{m}$	7,25 $\mu\text{m}$
	ChGs	1-propanol	Cyclohexane	7,00 – 7,70 $\mu\text{m}$	-

Tab. 5.2 Résumé des mesures de transduction réalisées dans le cadre de ce travail

## 5.4 Transduction en phase gazeuse

### 5.4.1 Transducteur en verres de chalcogénure

#### 5.4.1.1 Absorption à partir des bases de données pour des gaz

La preuve de concept de la transduction en phase gazeuse peut être réalisée en utilisant le dioxyde de carbone comme analyte. L'azote se révèle être un bon solvant pour la préparation des solutions car son absorption est nulle aux longueurs d'onde ciblées autour de 4,3  $\mu\text{m}$ . La *figure 5.12* illustre les spectres d'absorption des deux gaz révélant des pics d'intensité significative à 4,23 et 4,28  $\mu\text{m}$ , séparés par une baisse d'absorption à 4,26  $\mu\text{m}$ .

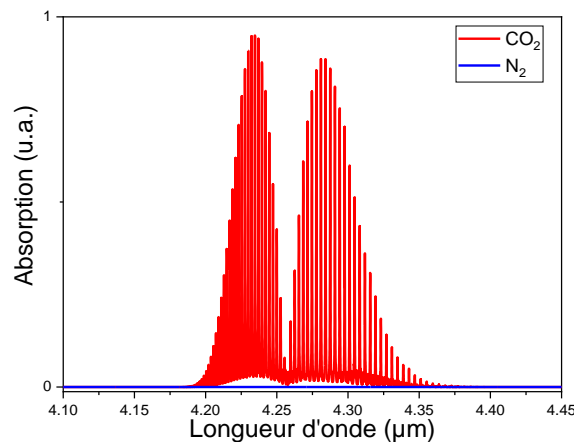
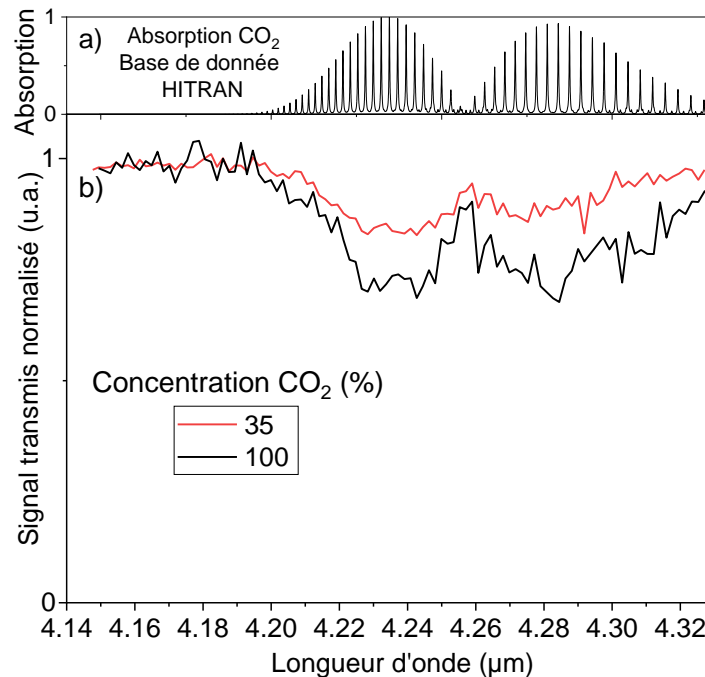


Fig. 5.12 : Spectres d'absorption du CO<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub> de  $\lambda = 4,10$  à  $4,45 \mu\text{m}$  tracés à partir des données de HITRAN [32]

### 5.4.1.2 Résultats expérimentaux de transduction du CO<sub>2</sub>

#### Mode balayage

Afin de mettre en évidence la détection du CO<sub>2</sub> par le biais de l'analyse spectrale, les spectres de transmission du capteur ChGs ont été mesurés pour des concentrations différentes, la première est à 0 % de CO<sub>2</sub>, servant de référence. La longueur d'interaction entre la lumière guidée et le gaz est de 10,8 mm. Le pic d'absorption maximal enregistré correspond aux deux raies d'absorption tabulées à 4,23 et 4,28  $\mu\text{m}$  provenant de la base de données HITRAN (Fig. 5.13a). Les spectres de transmission normalisés du capteur ChGs pour deux concentrations de CO<sub>2</sub> sont présentés dans la figure 5.13b, couvrant la plage de longueurs d'onde de 4,14 à 4,33  $\mu\text{m}$ . La figure montre que l'absorption est plus importante pour une



**Fig. 5.13 :** a) Spectres normalisés d'absorption du CO<sub>2</sub> de  $\lambda = 4,14$  à  $4,33\mu\text{m}$  à partir de la base de données HITRAN. b) spectres de transmission du guide d'onde en verres de chalcogénure avec une longueur d'interaction de 10,8 mm avec un flux de CO<sub>2</sub> qui traverse la cellule fluïdique à des concentrations volumiques de 35 et 100 %

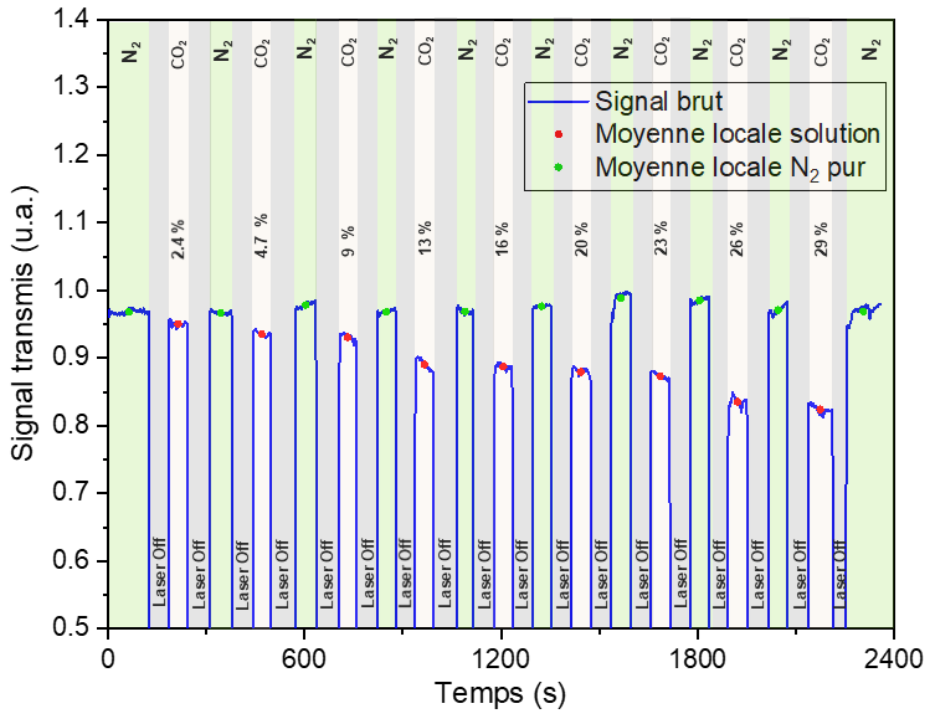
concentration de CO<sub>2</sub> de 100 % que pour une concentration de 35 %. Nous avons également sondé d'autres concentrations de CO<sub>2</sub>, mais les amplitudes obtenues sont limitées dans une plage dynamique restreinte, délimitée par la courbe correspondant à 100 % de CO<sub>2</sub>. Pour bien visualiser les amplitudes des autres concentrations, il serait préférable de moyennner sur une durée plus longue, car en mode balayage, l'acquisition est moyennnée sur seulement trois mesures, chacune d'une durée de 300 ms à chaque longueur d'onde donnée. Étant donné que seule une faible proportion de la plage dynamique du détecteur est utilisée, il serait également intéressant de sonder l'un des deux pics à 4,23 et 4,28  $\mu\text{m}$  pour augmenter la sensibilité de la mesure.

#### Mode $\lambda$ fixe

Le pic d'absorption choisi pour la transduction du CO<sub>2</sub> à longueur d'onde fixe est  $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$ . Le signal transmis par le capteur est enregistré pour chaque concentration pendant au moins une minute. Le résultat de cette expérience est présenté sur la figure 5.14. Pour assurer la précision des mesures et attribuer correctement chaque réponse du détecteur au mélange de gaz présent dans la cellule, le laser est éteint à chaque changement de concentration, puis de l'azote pur est introduit pour évacuer la cellule du mélange précédent et retrouver le niveau zéro initial, représenté en point vert sur la figure 5.14. Un



traitement numérique est ensuite utilisé pour extraire l'amplitude moyenne sur environ 60 secondes de mesure pour chaque concentration. Ces points, représentés en rouge en présence du CO<sub>2</sub>, sont superposés sur le signal brut de la courbe.

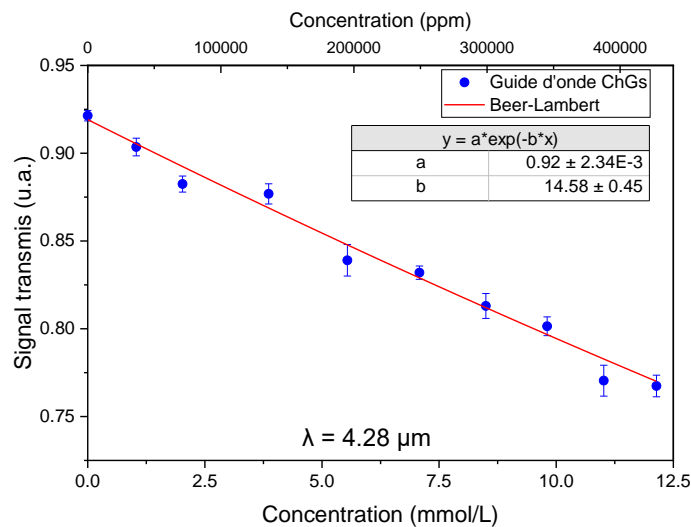


**Fig. 5.14 :** Evolution de l'amplitude du signal transmis à une émission laser fixe ( $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$ ) avec une concentration croissante de CO<sub>2</sub>. Le laser est éteint après chaque changement de concentration et de l'azote pur est introduit dans la cellule fluïdique.

Ces données sont ensuite tracées en fonction de leurs concentrations respectives sur la *figure 5.15*. Cette figure montre une bonne concordance avec l'ajustement exponentielle décroissante de Beer-Lambert.

$$P = P_0 e^{-(\epsilon \Gamma L C)} \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Avec  $P_0$  l'amplitude initiale,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption molaire du CO<sub>2</sub> à  $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$ ,  $\Gamma$  le facteur de confinement externe,  $C$  la concentration du CO<sub>2</sub> et  $L$  la longueur d'interaction.



**Fig. 5.15 :** Signal transmis par le guide d'onde en fonction de la concentration à  $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$

Pour calculer la  $LoD$ , nous devons d'abord évaluer la sensibilité  $S$  à l'origine de la courbe sur la *figure 5.14*. Nous avons déjà vu avec l'équation 5.5 que la sensibilité peut se calculer en dérivant le signal par rapport à la concentration :

$$S = \frac{dP}{dC} = \epsilon \Gamma L P_{C=0}$$

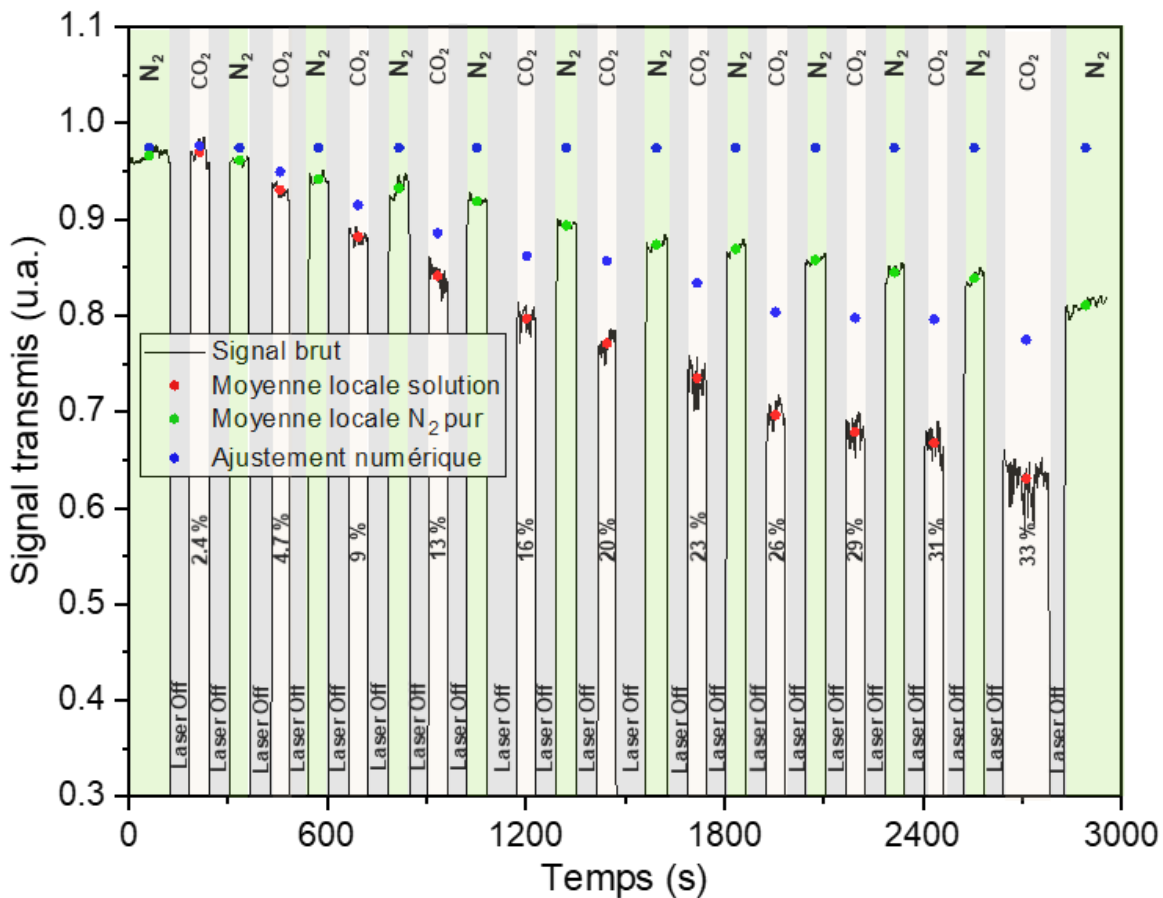
Le terme  $\epsilon \Gamma L$  correspond au coefficient  $b$  de l'exponentielle de l'ajustement  $y = a e^{(bx)}$  et  $P_{C=0}$  est l'amplitude du signal correspondant à  $C=0 \text{ mol.L}^{-1}$ . En utilisant ces valeurs, nous obtenons une sensibilité à l'origine  $S = 13,43 \text{ V.L.mol}^{-1}$ .

Nous avons également besoin de  $\sigma$  qui correspond à l'écart type du signal lors de l'acquisition de l'amplitude du signal à  $C=0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous avons relevé  $\sigma = 3 \text{ mV}$ . Il reste qu'appliquer la formule de l'équation 5.6 :

$$LoD = 3,3 \frac{\sigma}{S}$$

On obtient une  $LoD$  de  $7,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et qui correspond à 1,7% de concentration volumique. Pour exprimer la sensibilité en  $\text{W.L.mol}^{-1}$  nous devons prendre en compte la responsivité (Volt/Watt) du détecteur *DSS-PSE020TC, Horiba*, qui vaut  $2 \cdot 10^6$ . Nous obtenons ainsi  $S = 6,72 \mu\text{W.L.mol}^{-1}$ .

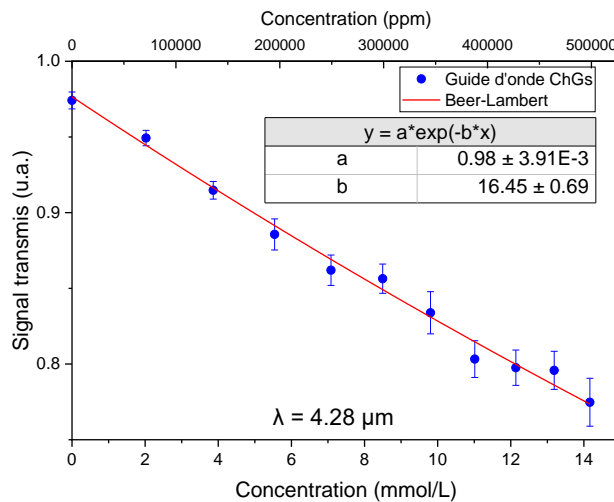
La *figure 5.16* montre une seconde mesure de transduction réalisée durant une instabilité de la fibre de couplage. Après 50 minutes de mesure, la ligne de base présente une dérive de 16 %. Malgré cette instabilité, la mesure demeure exploitable, car l'amplitude du niveau zéro est relevée tout au long de la mesure.



**Fig. 5.16 :** Evolution de l'amplitude du signal transmis à une émission laser fixe ( $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$ ) avec une concentration croissante de  $\text{CO}_2$ . Le laser est éteint après chaque changement de concentration et de l'azote pur est introduit dans la cellule fluïdique. L'instabilité mécanique de la fibre est rattrapée par un ajustement numérique pour rendre la mesure exploitable.

Grâce à un traitement numérique, il est possible d'ajuster la ligne de base, ce qui permet d'extraire les variations relatives d'intensité pour chaque concentration et les tracer sur la *figure 5.16*, avec une ligne de base virtuelle reconstituée numériquement. Cela a permis d'obtenir une valeur de  $16,45 \text{ L.mol}^{-1}$  pour le terme  $\epsilon \Gamma L$  relevé de l'ajustement de la *figure 5.17*. Cette valeur est relativement proche des  $14,58 \text{ L.mol}^{-1}$  relevés de la *figure 5.15* et obtenue à partir d'une mesure sans dérive importante de la ligne de base.

De la même manière nous avons relevé, avec un  $\sigma$  de  $5,6 \text{ mV}$ , une sensibilité  $S$  de  $8 \mu\text{W.L.mol}^{-1}$  et une  $LoD$  de  $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ( $2,7 \%$  volumique). Bien que la sensibilité soit légèrement supérieure dans le cas de la mesure avec dérive de la ligne de base, la  $LoD$  obtenue avec la mesure sans dérive de la ligne de base est plus faible. Cela est dû au fait que la valeur de  $\sigma$  obtenue est de  $3 \text{ mV}$ , contrairement à la mesure avec dérive de la ligne de base où la valeur de  $\sigma$  est de  $5,6 \text{ mV}$ .



**Fig. 5.17 :** Signal transmis par le guide d'onde en fonction de la concentration à  $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$  avec les données de la Fig. 5.16 qui montrait une dérive de la ligne de base lors des mesures

Pour extraire expérimentalement les paramètres de l'équation 5.10, les ajustements de Beer-Lambert sont analysés sur les *figures 5.15* et *5.17*. Le coefficient  $b$  de l'exponentielle de l'ajustement  $y = a e^{(b x)}$  correspond au produit  $\epsilon \Gamma L$ . La longueur d'interaction  $L$  étant connue et égale à  $10,8 \text{ mm}$ , il reste le couple  $\epsilon \Gamma$ . Leur séparation n'est pas possible, car dans notre cas, on possède une seule équation contenant deux inconnues. Dans la littérature, il est mentionné que le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  peut ne pas correspondre avec celui des bases de données, car il faut prendre en compte la résolution du laser et la partie de propagation en espace libre [65]. Pour cela, une expérience supplémentaire en espace libre, c'est-à-dire sans utiliser de guide d'onde, est nécessaire pour estimer le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  expérimental.

### 5.4.1.3 Estimation expérimentale de $\Gamma$ pour la plateforme ChGs

La cellule fluide est remplacée par un tube en verre (*Fig. 5.18*) équipé de fenêtres en fluorure de calcium avec une très bonne transparence dans le MIR. Ces fenêtres sont inclinées à un angle de  $0,5^\circ$  pour éliminer les interférences potentielles dans la cavité formée avec le tube de verre. Ce tube possède une longueur de  $10 \text{ cm}$  qui sera désignée comme longueur d'interaction entre le  $\text{CO}_2$  et la lumière.



Fig. 5.18 : Tube en verre de 10cm de long utilisé pour les mesures de transduction en espace libre

En espace libre, le facteur de confinement externe  $\Gamma$  vaut l'unité, étant donné que la totalité de la section transversale du faisceau laser entre en interaction avec le  $\text{CO}_2$ . Ainsi, l'équation 5.10 de Beer-Lambert devient :

$$P = P_0 e^{-(\epsilon L C)} \quad (\text{Eq. 5.11})$$

La figure 5.19 montre les mesures de détection du  $\text{CO}_2$  réalisées en espace libre. Les concentrations utilisées sont réduites par rapport à celles employées pour la transduction avec le guide d'onde car sur les 10 cm de longueur d'interaction, l'absorption atteint rapidement la saturation.

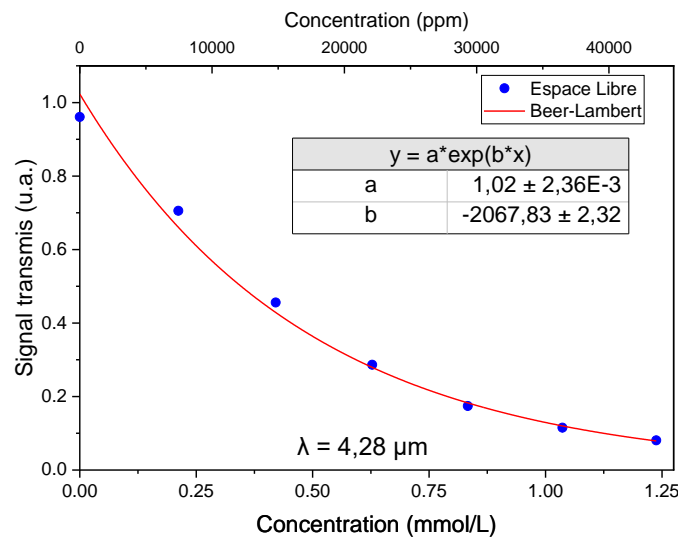


Fig. 5.19 : Signal transmis en espace libre en fonction de la concentration à  $\lambda = 4,28 \mu\text{m}$

En se référant à l'équation 5.10, le coefficient de l'exponentiel  $b$  dans la formule du fit  $y = a e^{(b x)}$  correspond au produit  $\epsilon L$ , étant donné qu'on est désormais en espace libre. Comme  $L$  vaut 10 cm, le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  expérimental est estimé ici à  $(206,78 \pm 0,23) \text{ L.mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Si on veut l'exprimer en  $\text{cm}^{-1}$ , elle vaut  $(8,78 \pm 0,01) \text{ cm}^{-1}$  en multipliant par la masse molaire et en divisant par la densité volumique du  $\text{CO}_2$ . La même expérience est également effectuée pour les longueurs d'onde 4,23, 4,26, et 4,28  $\mu\text{m}$ . Le tableau 5.3 résume les résultats des coefficients d'absorption en espace libre pour le dioxyde de carbone.

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Absorption molaire $\text{CO}_2$ ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Absorption ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorption HITRAN ( $\text{cm}^{-1}$ )
4,23	254,02	10,79	360
4,26	113,47	4,82	75
4,28	206,78	8,78	350

Tab. 5.3 : Coefficients d'absorption du  $\text{CO}_2$  mesurés en espace libre

Les valeurs mesurées sont nettement plus faibles que celles répertoriées dans la base de données HITRAN [32]. Cela peut être attribué à l'influence de la résolution du laser ainsi qu'à la partie de propagation en espace libre du système expérimental. Dans la littérature, une mesure effectuée avec un laser similaire à celui utilisé dans ce travail a rapporté un coefficient d'absorption expérimental  $\epsilon$  de  $15,3 \text{ cm}^{-1}$  à  $\lambda = 4,23 \text{ }\mu\text{m}$  [316]. Cette valeur est comparable à celle que nous avons obtenue. Toutefois, le léger écart constaté peut s'expliquer par une différence éventuelle dans la longueur du trajet optique en espace libre.

Avec l'estimation de la valeur du coefficient d'absorption  $\epsilon$ , il est désormais possible d'extraire expérimentalement le facteur de confinement externe  $\Gamma$  qui s'avère être égal à  $(6,5 \pm 0,2) \%$  dans le cas de la mesure avec une ligne de base stable (Fig. 5.15). Cette valeur est comprise dans l'intervalle des valeurs numériques de  $\Gamma$  obtenues à partir des cartographies, qui se situent entre  $\Gamma_{\text{TE}} = 9,1 \%$  et  $\Gamma_{\text{TM}} = 1,4 \%$  (point 3.2.2 de ce manuscrit). Il a déjà été expliqué que la polarisation du mode guidé est difficile à contrôler du fait qu'on utilise une fibre optique pour le couplage.

Le tableau 5.4 compare les caractéristiques des mesures de transduction du  $\text{CO}_2$  réalisées avec la plateforme ChGs avec d'autres études.

Gaz	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Composition ChGs	Longueur d'interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	$\Gamma$ (%)	LoD (%)	Ref
$\text{CH}_4$	3,31	$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$	2	7	8	2,5	[328]
$\text{CH}_4$	3,31	$\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$	0,5	8	12,5	1	[192]
$\text{CO}_2$	4,319	$\text{Ge}_{28}\text{Sb}_{12}\text{Se}_{60}$	1	5,1	4,6	2,5	[329]
$\text{CO}_2$	4,28	$\text{Ge}_{12,6}\text{Sb}_{25,2}\text{Se}_{62,2}$	1,08	6,8	6,5	1,7	Ce travail

Tab. 5.4 Caractéristique du capteur de gaz avec la plateforme ChGs comparé avec la littérature

Ces études ont toutes été menées en utilisant des guides d'onde en ChGs de configuration ridge ou ruban pour la spectroscopie directe d'absorption (DAS). Nous observons une convergence des valeurs rapportées pour les pertes de propagation par différentes équipes de recherche, se situant entre 5,1 et 8 dB/cm. En ce qui concerne les facteurs de confinement externes, leur plage de variation s'étend de 4,6 à 12,5 %. Il convient de noter que ces valeurs sont souvent issues de simulations numériques, ce qui rend la comparaison moins robuste par rapport aux pertes de propagation, qui sont des mesures expérimentales. Cette cohérence dans les valeurs, observée d'un groupe de recherche à un autre, atteste de la stabilité de cette plateforme. De plus, cette stabilité est renforcée par la résistance au vieillissement que nous avons vérifiée dans le point 3.4.2.5.

La LoD de 1,7 % que nous avons obtenue avec la plateforme ChGs est comparable avec celle rapportée dans le tableau qui se situe entre 1 % et 2,5 %. En revanche cette valeur est élevée par rapport aux plateformes autres que ChGs. Une LoD de 500 ppm a été rapportée avec un guide d'onde Si [65], une autre LoD de 1000 ppm avec un guide d'onde Si partiellement suspendu [75], et une valeur de 3,25 ppm est atteinte avec un guide d'onde slot en Ge [190]. Ces résultats suggèrent que des améliorations peuvent encore être apportées pour les structures en ChGs pour améliorer la transduction et réduire la limite de détection. Le facteur de confinement externe peut être augmenté en optimisant la géométrie des guides d'onde. De plus, les pertes de propagation peuvent être réduites en améliorant l'état de surface des structures guidantes avec des processus de gravure optimisés. Enfin, la technique de modulation de longueur d'onde WMS (Wavelength Modulation Spectroscopy) peut être utilisée pour obtenir une détection plus sensible.

## 5.4.2 Transducteur en silicium poreux

Nous avons vu, avec le chapitre 4, l'introduction et la caractérisation de la plateforme silicium poreux, mettant en évidence son fort potentiel pour la transduction grâce à une interaction de volume, contrairement à la plateforme ChGs où l'interaction se limite à la surface par onde évanescente. Cette partie a pour objectif d'évaluer la capacité de détection des circuits en optique intégrée à base de silicium poreux (SiP).

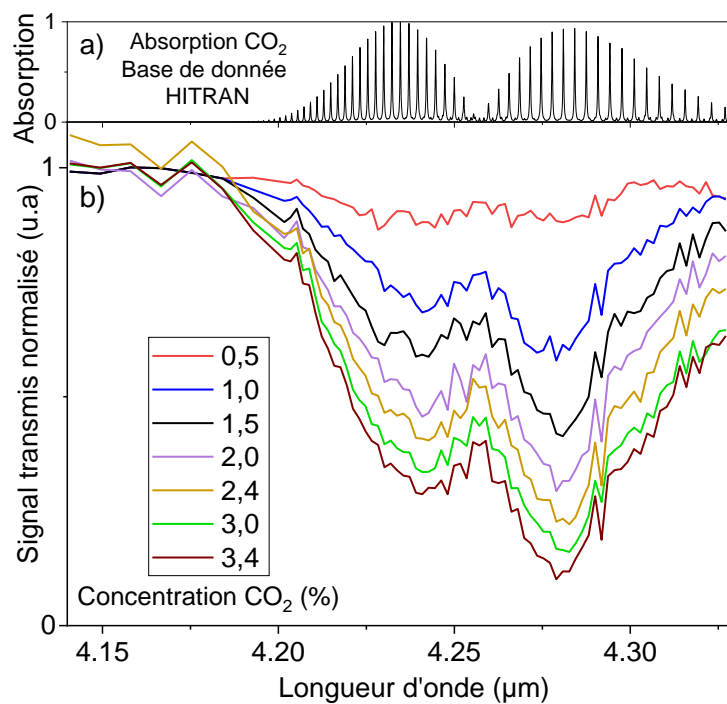
### 5.4.2.1 Mesures de transduction de CO<sub>2</sub> avec la plateforme SiP

Pour caractériser la transduction de la plateforme SiP, des tests de transduction sont réalisés pour le CO<sub>2</sub>. Dans une démarche expérimentale identique à celle menée avec la plateforme ChGs, différentes concentrations de CO<sub>2</sub> diluées avec du N<sub>2</sub> sont utilisées pour les tests de détection.

#### a) Mode balayage

Pour mettre en évidence la détection du CO<sub>2</sub> par analyse spectrale, les spectres de transmission du capteur de la plateforme SiP sont mesurés pour différentes concentrations de CO<sub>2</sub>, avec une longueur d'interaction de 8,3 mm entre le guide d'onde SiP et le mélange gazeux. Comme illustré par le spectre d'absorption de la base de données (Fig .5.20a), les deux raies d'absorption tabulées du CO<sub>2</sub> à 4,23 et 4,28  $\mu\text{m}$  sont identifiées lors de la mesure expérimentale des spectres de transmission avec la plateforme SiP (Fig .5.20b). Ces mesures ont été effectuées pour des longueurs d'onde variant de 4,14 à 4,33  $\mu\text{m}$  et pour différentes concentrations de CO<sub>2</sub>.

Le spectre expérimental montre que le pic à 4,28  $\mu\text{m}$  est légèrement plus large que celui à 4,23  $\mu\text{m}$ , ce qui est cohérent avec celui de la base de données HITRAN. Cependant, l'amplitude du pic à 4,28  $\mu\text{m}$  est plus prononcée que celle à 4,23  $\mu\text{m}$ , ce qui ne correspond au spectre de HITRAN. Cette observation pourrait être attribuée à la différence de résolution des sources laser utilisées. Le spectre de transmittance



**Fig. 5.20 :** a) Spectre normalisé d'absorption du CO<sub>2</sub> de  $\lambda = 4,14$  à  $4,33\mu\text{m}$  à partir de la base de données HITRAN. b) spectres de transmission du guide d'onde en silicium poreux avec une longueur d'interaction de 8,3 mm avec un flux de CO<sub>2</sub> qui traverse la cellule fluïdique à des concentrations volumiques de 0,5 à 3,4 %

rapporté dans la base de données NIST a été obtenue avec une source laser ayant une résolution moins bonne. Sur ce spectre, l'absorption à 4,28  $\mu\text{m}$  est plus marquée que celle à 4,23  $\mu\text{m}$ , comme le montre la figure 5.21.

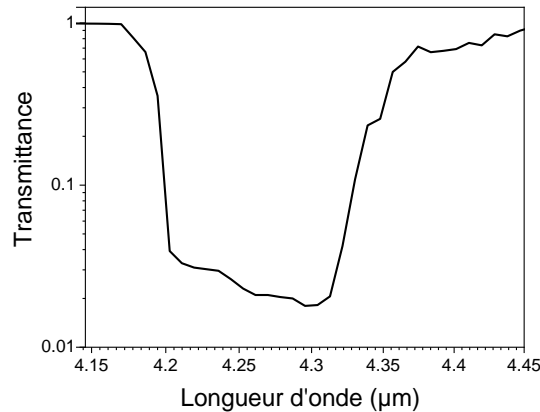


Fig. 5.21 : Transmittance du  $\text{CO}_2$  de  $\lambda = 4,14$  à  $4,45\mu\text{m}$  reproduite à partir de la base de données NIST.

### b) Mode $\lambda$ fixe

En présence de  $\text{CO}_2$ , avec des concentrations progressivement croissantes puis décroissantes sur une longueur d'interaction de 5,8 mm, le signal transmis par le capteur est enregistré en fonction du temps à une longueur d'onde fixe. Pendant l'acquisition, la concentration en  $\text{CO}_2$  est progressivement augmentée de 0,0 % à 9,09 %, puis diminuée jusqu'à 0,0 %. Les amplitudes des signaux correspondant aux concentrations sondées sont retrouvées aux mêmes niveaux, que ce soit lors de la variation croissante ou décroissante des concentrations (Fig. 5.22).

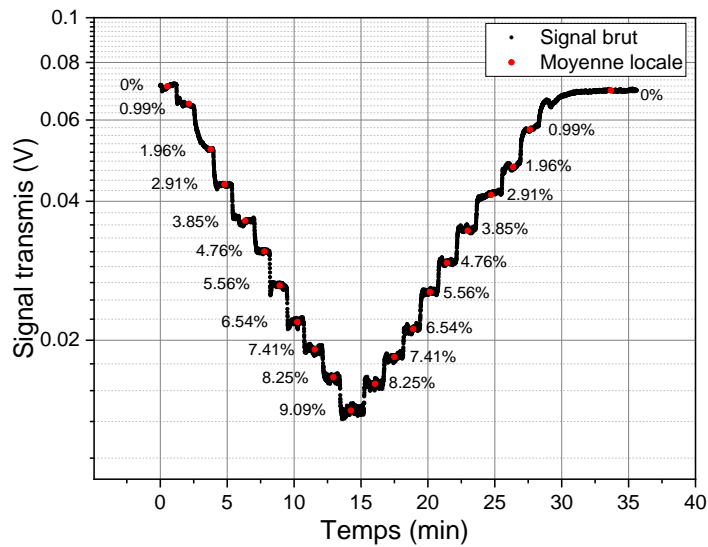


Fig. 5.22 : Évolution de l'amplitude du signal transmis par le capteur SiP en fonction du temps à  $\lambda = 4,26$   $\mu\text{m}$  avec une concentration de  $\text{CO}_2$  croissante puis décroissante.

Cette mesure démontre ainsi la répétabilité et la réversibilité de la transduction du capteur SiP. Nous avons délibérément choisi de caractériser la régénération et la répétabilité de la fonction de transduction du guide d'onde en SiP à la longueur d'onde de  $\lambda = 4,26$   $\mu\text{m}$ , qui se situe en dehors des pics d'absorption maximale. Ce choix a été fait dans le but d'augmenter la plage de détection expérimentale et d'éviter d'atteindre des niveaux de signal proches du bruit du détecteur.

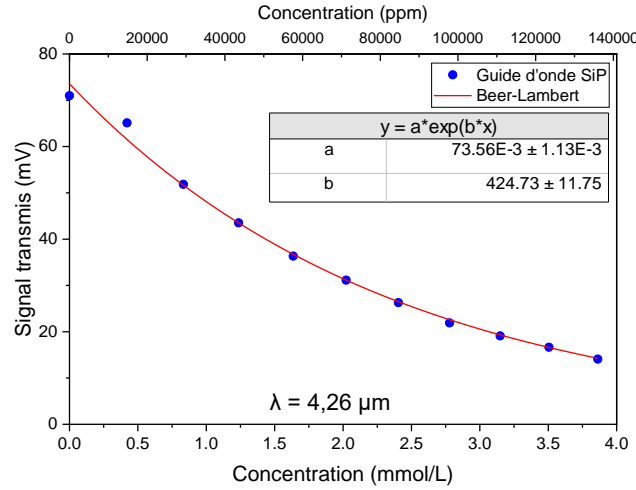


Fig. 5.23 : Signal transmis par le guide d'onde en fonction de la concentration à  $\lambda = 4,26 \mu\text{m}$

La figure 5.23 présente l'amplitude du signal transmis en fonction de la concentration pour les points relevés durant la décroissance de la concentration de  $\text{CO}_2$  de la figure 5.22. La courbe montre un bon accord entre la mesure expérimentale et l'ajustement de Beer-Lambert. À partir de la courbe de mesure, nous avons calculé avec un  $\sigma$  à  $C=0 \text{ mol/L}$  de  $0,15\text{mV}$ , une sensibilité  $S$  de  $15,1 \mu\text{W.L.mol}^{-1}$  et une  $LoD$  de  $600 \text{ ppm}$  ( $25,7 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ).

#### 5.4.2.2 Longueur d'interaction pour la plateforme SiP

Pour une concentration fixe de  $\text{CO}_2$ , l'allongement de la distance d'interaction entre le mode optique se propageant dans le guide d'onde et les molécules de  $\text{CO}_2$  entraîne une augmentation du nombre de molécules interagissant avec le guide. Cependant, cette augmentation de la longueur d'interaction diminue également l'intensité du signal à la sortie du guide en raison des pertes de propagation. Par conséquent, il existe une longueur d'interaction optimale pour la transduction. Elle correspond à la longueur pour laquelle la sensibilité  $S$  est maximale :

$$S(\lambda) = \frac{dP(\lambda)}{dc} = \epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) L_{analyte} P_{in}(\lambda) e^{-(\alpha(\lambda) L_{waveguide})} e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{analyte})}$$

Avec  $P_{in}$  la puissance incidente,  $\epsilon$  le coefficient d'absorption,  $\Gamma$  le facteur de confinement externe,  $C$  la concentration de l'analyte,  $L_{Analyte}$  la longueur d'interaction entre l'analyte et le mode optique,  $\alpha$  les pertes de propagation et  $L_{waveguide}$  la longueur du guide d'onde. Dans notre dispositif de transduction, il existe un écart  $\Delta L$  entre  $L_{analyte}$  et  $L_{waveguide}$ , avec  $\Delta L = L_{waveguide} - L_{analyte}$ . On peut alors réécrire la formule de la sensibilité comme ceci :

$$S(\lambda) = \epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) L_{analyte} P_{in}(\lambda) e^{-(\alpha(\lambda) \Delta L)} e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{analyte}) - (\alpha(\lambda) L_{analyte})}$$

Comme l'écart  $\Delta L$  est fixe pour sur l'ensemble des mesures sur un échantillon donnée,  $P_{in} e^{-(\alpha(\lambda) \Delta L)}$  peut-être renommé  $P_0$ . On utilise donc la formule suivante :

$$S(\lambda) = \epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) L_{analyte} P_0(\lambda) e^{-(\epsilon(\lambda) \Gamma(\lambda) C L_{analyte}) - (\alpha(\lambda) L_{analyte})} \quad (\text{Eq. 5.12})$$

La longueur pour laquelle la sensibilité  $S$  est maximale peut être déduite à partir de l'équation 5.12, On obtient ainsi [330] :

$$L_{Optimale} = \frac{1}{\epsilon \Gamma C + \alpha} \quad (\text{Eq. 5.13})$$



Étant donné que les concentrations impliquées dans le calcul de la sensibilité sont très faibles, le terme  $\epsilon LC$  est négligeable devant les pertes de propagation  $\alpha$ . Cela signifie que  $L_{Optimale}$  est approximativement égale à l'inverse des pertes de propagation.

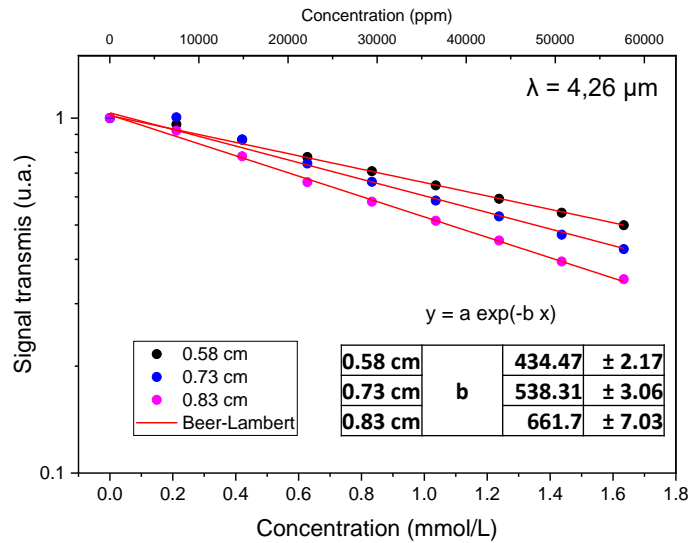


Fig. 5.24 : Signal transmis par 3 guides d'onde de longueurs différentes : 0,58, 0,73 et 0,83 cm en fonction de la concentration à  $\lambda = 4,26 \mu\text{m}$

Nous avons fait varier la longueur d'interaction entre les molécules du  $\text{CO}_2$  et le mode optique qui se propage dans le guide d'onde en SiP à  $\lambda = 4,26 \mu\text{m}$ . La figure 5.24 illustre l'allure du signal transmis pour 3 longueurs d'interaction différentes : 0,58, 0,73 et 0,83 cm. L'évolution des tracés est rapportée aux distances parcourues pour avoir une ordonnée à l'origine commune pour les trois courbes. Les ajustements effectués selon la loi de Beer-Lambert donnent des coefficients exponentiels qui augmentent avec la longueur d'interaction. Cela démontre bien que davantage de molécules de  $\text{CO}_2$  interagissent avec la lumière lorsque la longueur d'interaction est augmentée. Cependant, cela ne signifie pas nécessairement que la distance d'interaction la plus longue est la longueur optimale pour la transduction permettant d'avoir la plus grande sensibilité et donc la plus faible  $LoD$ . Pour déterminer la longueur optimale, il est essentiel d'évaluer la sensibilité du dispositif de détection. Les sensibilités dans le cas du silicium poreux, sont déterminées pour trois différentes longueurs d'interaction. Ces points

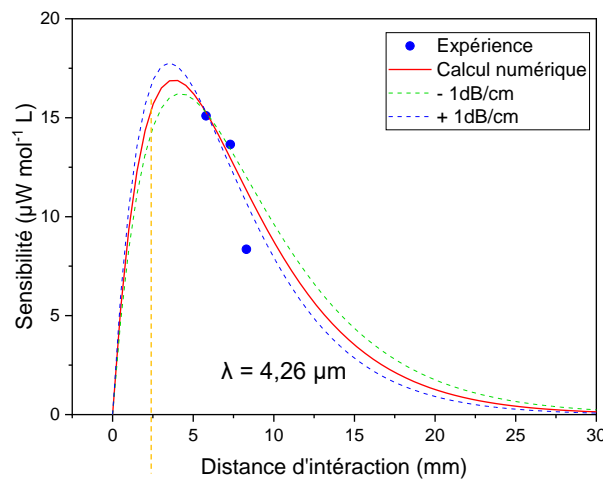


Fig. 5.25 : Sensibilité de la transduction du  $\text{CO}_2$  avec des guides d'onde en SiP possédant des longueurs de : 0,58, 0,73 et 0,83 cm, projetés sur la courbe numérique de la sensibilité en fonction de la longueur d'interaction à  $\lambda = 4,26 \mu\text{m}$  avec des pertes de propagation de  $11,4 \pm 1 \text{ dB/cm}$ .

sont reportés sur la *figure 5.25* avec la courbe théorique de la sensibilité calculée numériquement en fonction de la longueur d'interaction du guide avec des pertes de propagation égales à  $11,4 \pm 1$  dB/cm. Les points de mesure se situent dans la partie décroissante de la courbe numérique montrant une bonne correspondance entre l'expérience et la théorie. La longueur pour laquelle la sensibilité est maximale, dans l'approximation de faibles concentrations, est obtenue en évaluant l'inverse des pertes de propagation. Plus les pertes sont importantes, plus la longueur optimale est réduite. Dans le cas du guide en SiP, la longueur optimale est  $L_{Optimale} = \frac{1}{\alpha} = 4$  mm, inférieure à nos longueurs de transduction expérimentales.

### 5.4.2.3 Estimation expérimentale de $\Gamma$ pour la plateforme SiP

Dans le but d'obtenir une estimation expérimentale du facteur de confinement externe  $\Gamma$  lié à la transduction avec la plateforme SiP, nous avons réalisé une mesure de détection du  $\text{CO}_2$  à  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , avec une longueur d'interaction de 8,3 mm. Les points de mesure sont présentés sur la *figure 5.26* avec un ajustement selon la loi de Beer-Lambert.

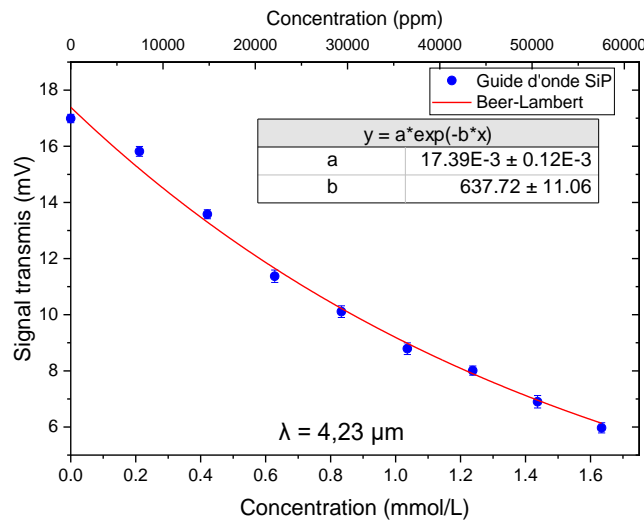


Fig. 5.26 : Signal transmis par le guide d'onde en fonction de la concentration

Le coefficient "b" de l'exponentielle dans la formule d'ajustement est équivalent au produit  $\epsilon \Gamma L$  et vaut  $637,72 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En comparant ce coefficient avec celui d'une autre mesure effectuée en espace libre, qui vaut  $2540,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ , et en considérant les distances d'interaction respectives de 0,83 cm pour le guide d'onde SiP et de 10 cm pour la mesure en espace libre, nous pouvons obtenir une estimation expérimentale de  $\Gamma$ . À partir des ajustement Beer-Lambert, la *figure 5.27* reconstitue les amplitudes normalisées en échelle logarithmique des deux mesures en espace libre et avec la plateforme SiP rapportées à la même longueur d'interaction. La pente de la courbe obtenue avec le guide d'onde SiP est 3,02 plus importante que celle obtenue en espace libre. Ainsi, la valeur obtenue expérimentalement pour  $\Gamma$  est  $(302 \pm 5) \%$ . Des valeurs supérieures à l'unité pour le facteur de confinement externe ont déjà été rapportées dans la littérature en optique intégrée pour le MIR, notamment 107 % avec un guide d'onde suspendu en oxyde de tantale ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) [70], 112 % avec un guide d'onde suspendu en ChGs [331], et entre 107 et 128 % avec des structures guidantes suspendues en ChGs [332].

La valeur de 302 % pour le facteur de confinement reste élevée par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature. Cette augmentation peut s'expliquer par le fait que les couches poreuses permettent aux molécules de  $\text{CO}_2$  de pénétrer dans tout le volume, similairement à une propagation dans l'espace libre. Cependant, la densité optique du SiP est plus élevée que celle de l'espace libre (l'air), ce qui peut entraîner une interaction plus importante entre la lumière et les molécules de  $\text{CO}_2$ , et ainsi expliquer

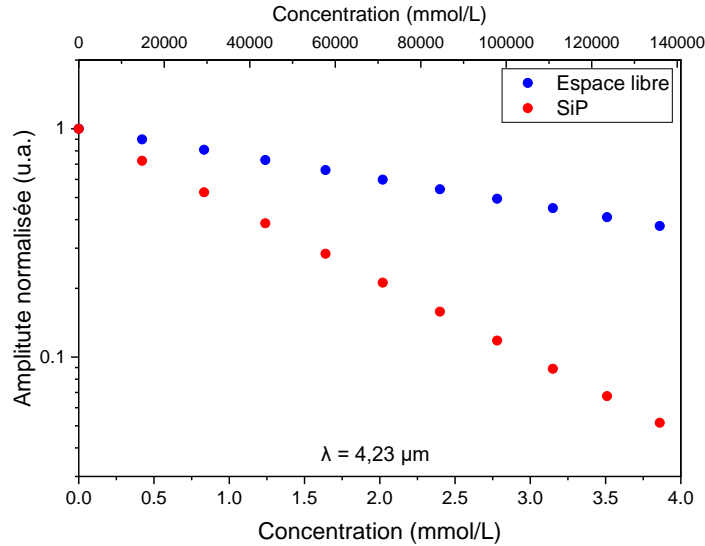


Fig. 5.27 : Reproduction des courbes de transmission des amplitudes normalisées à partir des données des ajustements de Beer-Lambert de chaque mesure : avec un guide d'onde SiP et en espace libre rapportée à la même longueur

cette valeur élevée du facteur de confinement. On peut évaluer le rapport des densités optiques en utilisant les paramètres des couches en SiP obtenus à partir du modèle de Bruggeman présentés dans le point 4.2.7. En supposant que dans le cas d'une détection de volume, le facteur de confinement externe peut être exprimé en termes de densité optique, nous pouvons donc l'exprimer pour le guide d'onde en SiP avec l'équation 5.14:

$$\Gamma = \frac{\text{Densité}_{SiP}}{\text{Densité}_{Espace\ libre}} \quad (Eq. 5.14)$$

La densité optique de l'espace libre étant égale à la permittivité de l'air, qui vaut 1, on peut écrire la formule pour le facteur de confinement  $\Gamma$  sous la forme suivante :

$$\Gamma = \text{Densité}_{SiP} = n_g (f_{air} + \epsilon_{guide} f_{guide} Porosity_{guide} + \epsilon_{clad} f_{clad} Porosity_{clad}) \quad (Eq. 5.15)$$

où  $f_{air}$ ,  $f_{guide}$  et  $f_{clad}$  sont les taux de répartition du champ électrique dans l'air, la couche guidante et la couche de confinement, respectivement.  $\epsilon_{guide}$  et  $\epsilon_{clad}$  sont les permittivités de la couche guidante et de confinement respectivement et  $n_g$  l'indice du groupe.

Les simulations (FMM) effectuées à l'aide du logiciel *FIMMWAVE* ont permis de déterminer l'indice de groupe  $n_g=1,76$ , et les taux de répartition du champ électrique dans l'air, la couche guidante et la couche de confinement, respectivement égaux à  $f_{air} = 0,03$ ,  $f_{guide} = 0,82$  et  $f_{clad} = 0,15$ . Selon le modèle de Bruggeman [288], les permittivités de la couche guidante et de confinement ont été calculées à  $\epsilon_{guide} = 2,93$  et  $\epsilon_{clad} = 2,18$  et les porosités de la couche poreuse et de confinement ont été estimées à 0,73 et 0,6, respectivement. En utilisant ces valeurs, le facteur de confinement  $\Gamma$  obtenue est de 315 % qui est proche de la valeur expérimentale mesurée dans ce travail qui est 302%.

Le tableau 5.5 compare les performances des deux capteurs CO<sub>2</sub> développées dans ce travail avec ceux de la littérature. Dans la référence [65], une *LoD* de 500 ppm est rapportée, meilleure que les 1000 ppm dans [75], Cependant, ces derniers ont signalé un  $\Gamma$  plus élevé et des pertes de propagation moindres. Cette différence peut s'expliquer par la stabilité du laser et du détecteur utilisés pendant la mesure dans les travaux [65]. De plus, le temps d'acquisition aurait été optimisé pour atteindre une telle *LoD* sans recourir à la WMS. Le critère de comparaison, qui prend en compte que la partie transduction du capteur est bien la *FoM*, met en évidence la performance du capteur en silicium suspendu de [75] devant celui de [65].

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Structure	Longueur d'interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	$\Gamma$ (%)	LoD (ppm)	FoM (cm)	Ref
4,319	ChGs	1	5,1	4,6	25000	0,04	[329]
4,23	Si ridge	2	3,98	14 - 16	500	0,15 - 0,17	[65]
4,24	Si suspend	0,32	3	44	1000	0,64	[75]
3,27 (CH <sub>4</sub> )	Si slot	1,15	8,3	69	1,54	0,36	[291]
4,28	ChGs	0,83	6,8	6,5	17300	0,04	Ce travail
4,26	SiP	0,58	10,7	302	600	1,14	Ce travail

**Tab. 5.5** Comparaison des caractéristiques des capteurs ChGs et SiP développé et les capteurs de la littérature pour la détection du CO<sub>2</sub>

Quant à notre capteur ChGs, nous avons obtenu la même FoM que celle de la référence [329]. Cela est attribuable au faible facteur de confinement externe, qui se situe à quelques pourcentages. En revanche, le capteur SiP dépasse tous les capteurs comparés ici grâce à son interaction de volume exaltée, qui est 2,98 fois supérieure à celle de l'espace libre. Les pertes dans la plateforme SiP sont élevées par rapport aux autres références, se rapprochant de celles du capteur en Si slot mentionné dans la référence [291], utilisé pour la détection du CH<sub>4</sub> où une LoD seulement de 1,54 ppm est atteinte malgré des pertes de 8,3 dB/cm. Cela démontre l'efficacité de la détection en volume. Les valeurs de pertes élevées observées dans les plateformes avec une interaction de volume découlent principalement de l'adsorption de différentes molécules présentes dans l'air ambiant à l'intérieur des structures guidantes. Dans le cas du silicium poreux, l'absorption par les porteurs libres dans le substrat en silicium fortement dopé et la diffusion de volume augmentent également les pertes de propagation. De plus, de l'oxyde de silicium se forme à la surface de l'échantillon par interaction avec l'air ambiant. Malgré ces pertes élevées, la FoM de la plateforme SiP demeure nettement devant les autres capteurs. Nous estimons que les performances du capteur SiP pourront être encore améliorées en utilisant la longueur optimale calculée, qui est de 4 mm.

## 5.5 Transduction en phase liquide

Afin d'évaluer la capacité de détection de la plateforme ChGs pour des analytes en phase liquide, diverses mesures de transduction ont été conduites en utilisant des guides d'onde en Se<sub>6</sub> (Ge<sub>12,6</sub>Sb<sub>25,2</sub>Se<sub>62,2</sub>) déposés sur une couche de confinement en Se<sub>2</sub> (Ge<sub>28,1</sub>Sb<sub>6,3</sub>Se<sub>65,6</sub>). La mise en forme et la caractérisation optique de ces structures guidantes sont détaillées dans le chapitre 3 de ce manuscrit, incluant les dimensions des guides d'onde associées à chaque gamme de longueur d'onde autour de 4  $\mu\text{m}$  et autour de 7  $\mu\text{m}$ . Nous avons pris en compte la valeur de 6,5 % (calculée expérimentalement lors de la transduction du CO<sub>2</sub>) pour le facteur de confinement externe pour l'ensemble des mesures à venir.

### 5.5.1 Phase liquide autour de $\lambda = 4 \mu\text{m}$

#### 5.5.1.1 Spectre d'absorption solvant/analyte

Pour les liquides, particulièrement autour de 4  $\mu\text{m}$ , les nitriles se caractérisent par une bande d'absorption très fine de haute intensité liée à la vibration d'élongation C $\equiv$ N entre 4,42 et 4,5  $\mu\text{m}$  [333]. Nous avons opté pour l'utilisation de l'acétonitrile visant spécifiquement son pic d'absorption à 4,44  $\mu\text{m}$  [334] [335]. Les différentes concentrations destinées aux tests de transduction sont obtenues par dilution dans l'éthanol. La *figure 5.28* illustre les spectres d'absorption des deux substances chimiques, mettant en évidence que l'éthanol semble être un bon solvant en raison de sa faible absorption dans cette plage de longueurs d'onde. Cette figure montre également que la détection de l'acétonitrile peut être effectuée dans l'eau, bien que de manière moins efficace en comparaison avec l'éthanol. Ceci s'explique par le fait que l'absorption de l'eau à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  est supérieure à celle de l'éthanol.

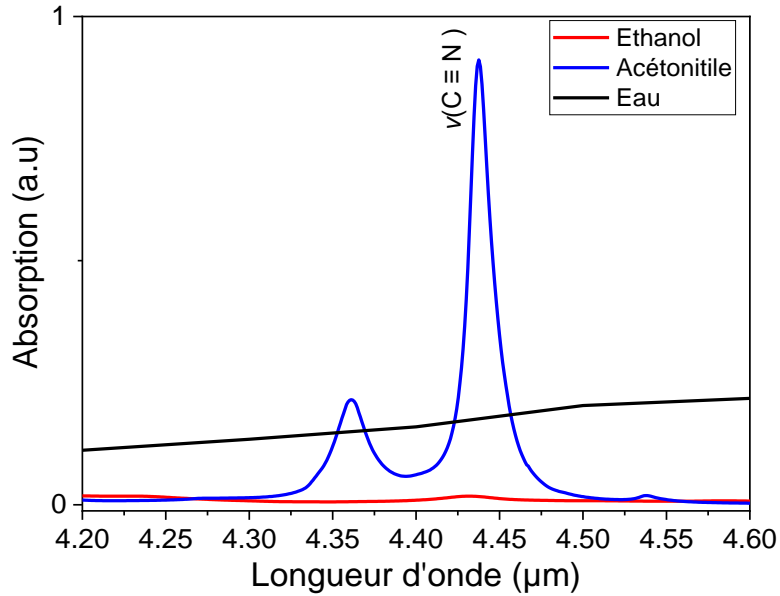


Fig. 5.28 : Spectres d'absorption de l'acétonitrile, l'éthanol et l'eau de  $\lambda = 4,2$  à  $4,6 \mu\text{m}$  calculés à partir des constantes optiques des réf [336] [337]

### 5.5.1.2 Transmission expérimentale des solvants utilisés

La transmission du guide d'onde ChGs est mesurée avec les deux solvants (Fig. 5.29) sur une plage de longueur d'onde de  $\lambda = 4,3$  à  $4,5 \mu\text{m}$ . L'atténuation est plus importante avec l'eau qu'avec l'éthanol ce qui est conforme aux spectres d'absorption récupérés des bases de données. Les signaux de la courbe de transmission avec les solvants purs servent de lignes de base (niveau zéro) avant de commencer à introduire l'acétonitrile dans les solutions.

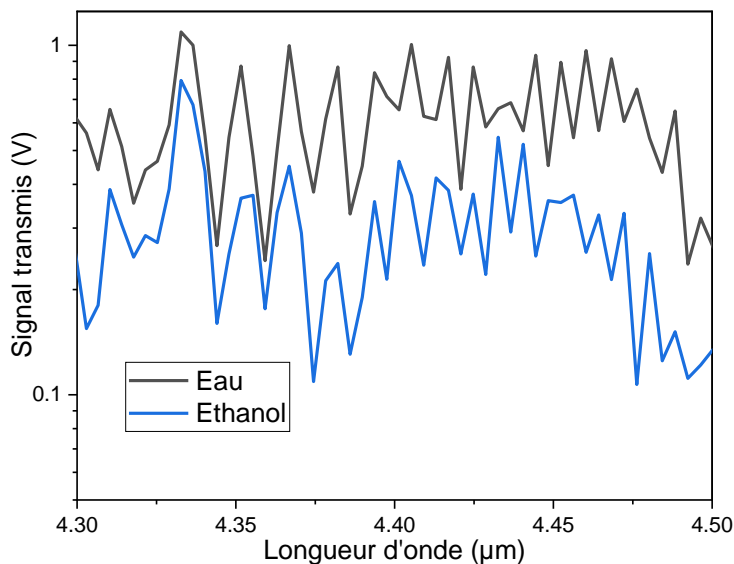


Fig. 5.29 : Evolution de la transmission du guide d'onde en fonction de la longueur d'onde avec de l'eau pure et puis de l'éthanol pur dans la cellule fluïdique de  $\lambda = 4,3$  à  $4,5 \mu\text{m}$

5.5.1.3 Résultats expérimentaux de transduction

Des mesures de transduction sont réalisées afin de sonder le pic d'absorption de l'acétonitrile à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ , initialement en utilisant de l'eau comme solvant, puis de l'éthanol.

a) Acétonitrile dans l'eau

Mode balayage

Pour mettre en évidence la détection de l'acétonitrile dans l'eau à travers l'analyse spectrale, les spectres de transmission du capteur ChGs ont été enregistrés à différentes concentrations volumiques, allant de 5 % jusqu'à 70 %. La longueur d'interaction entre la lumière guidée et la solution est fixée à 7,8 mm pour l'ensemble des mesures avec l'acétonitrile. Les courbes de transmission en fonction de la longueur d'onde pour différentes concentrations sont présentées sur la *figure 5.30*. Une normalisation des courbes a été effectuée en divisant chaque signal de transmission par celui du solvant pur (*Fig 5.29*).

Une baisse drastique de la transmission est clairement observée à la longueur d'onde correspondant au pic d'absorption associé à la vibration d'élongation  $\text{C}\equiv\text{N}$  à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ . Le pic d'absorption secondaire à  $\lambda = 4,36 \mu\text{m}$  est également détecté. Il existe bien une corrélation entre les spectres des bases de données et notre mesure expérimentale. La courbe d'absorption de la *figure 5.28* indique que le niveau d'absorption de l'acétonitrile est supérieur à celui de l'eau uniquement au niveau des deux pics à  $\lambda = 4,44$  et  $4,36 \mu\text{m}$ . Cette information est également confirmée par notre courbe de transmission expérimentale, où l'on constate qu'en dehors des deux pics, plus la solution est concentrée en acétonitrile plus elle transmet le signal.

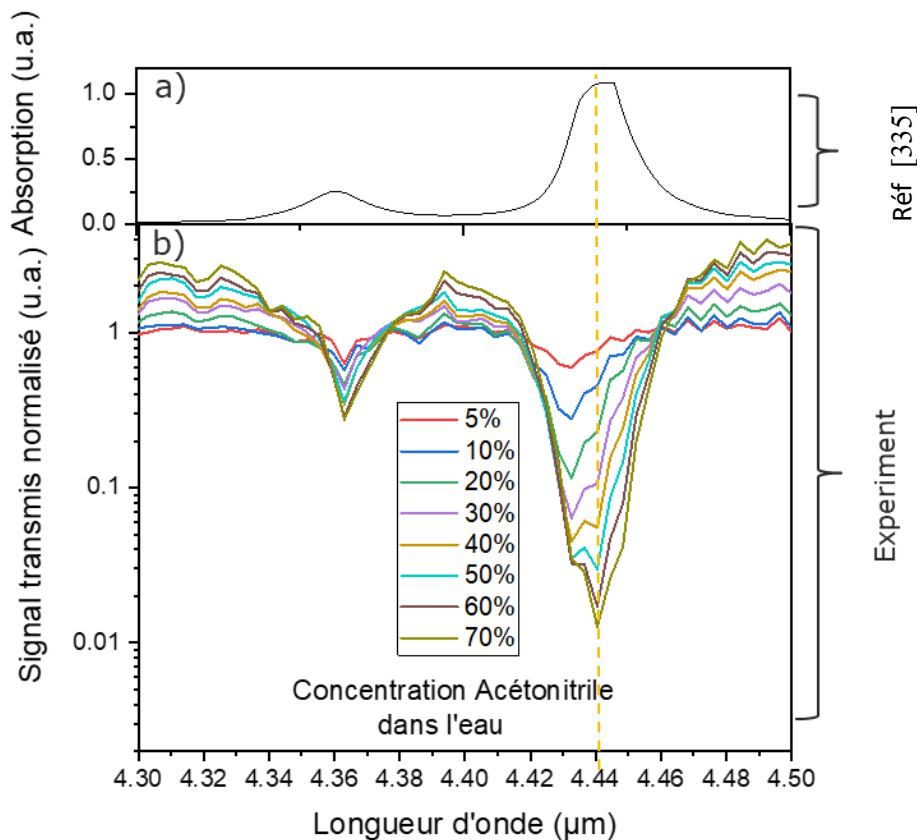
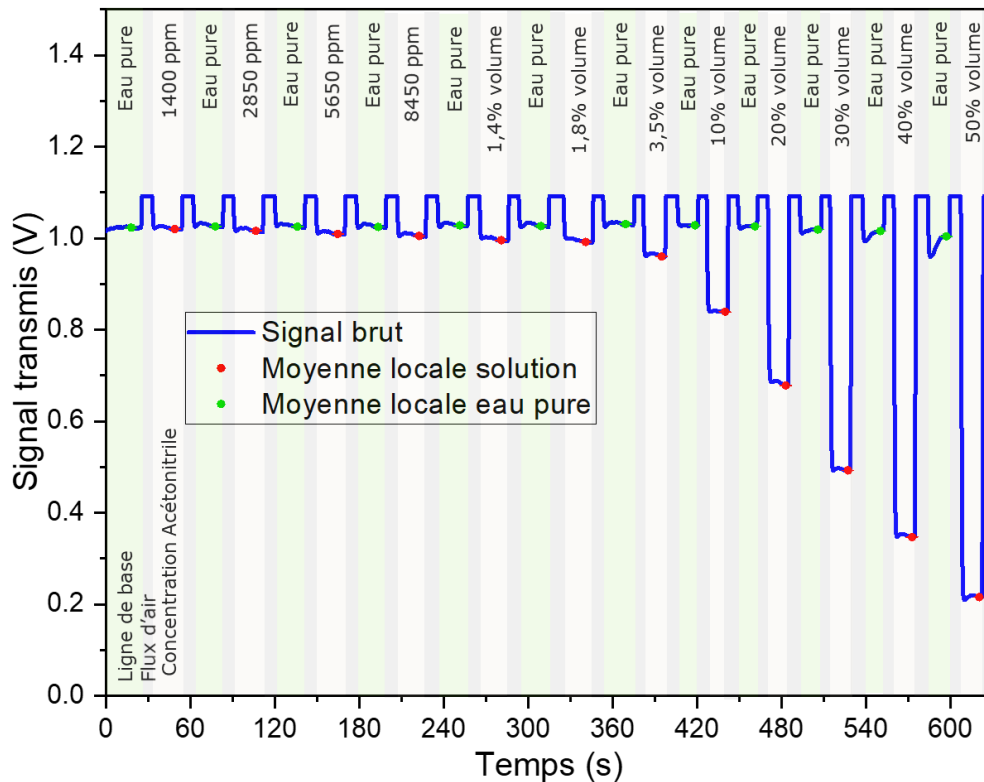


Fig. 5.30 : a) Spectre normalisé d'absorption de l'acétonitrile de  $\lambda = 4,3$  à  $4,5 \mu\text{m}$  à partir de la ref [336] b) Spectres de la transmission normalisée de l'acétonitrile dilué dans l'eau avec différentes concentrations volumiques pour une plage de longueurs d'onde de  $\lambda = 4,3$  à  $4,5 \mu\text{m}$  obtenus avec la plateforme ChGs

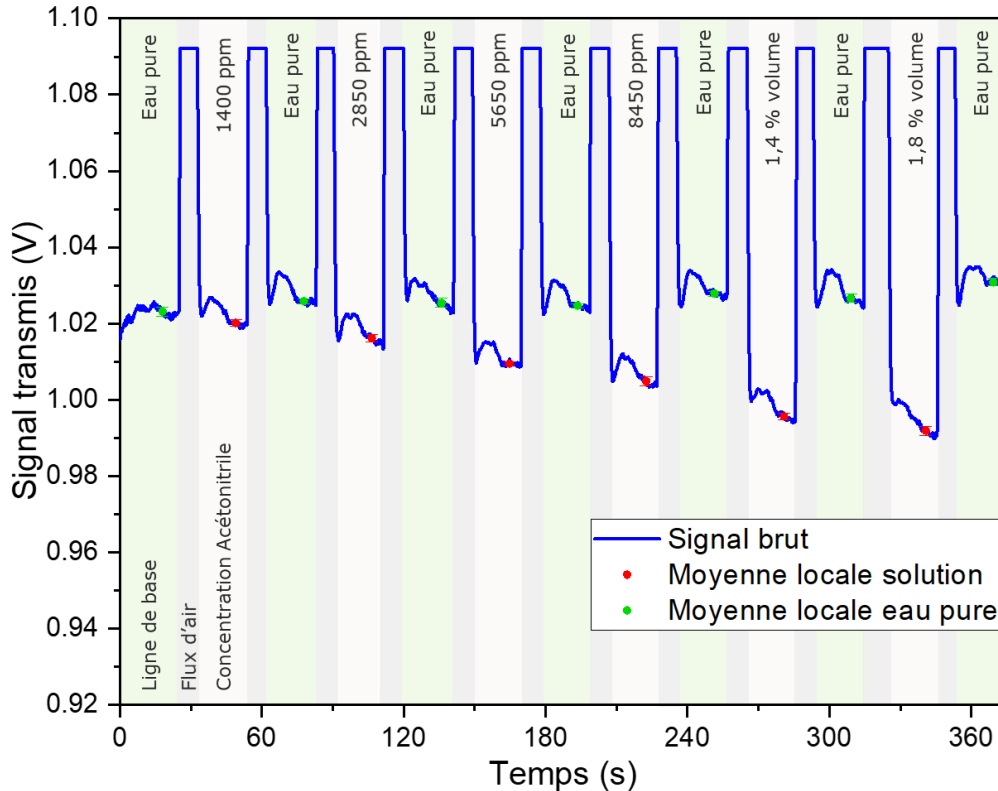
Mode  $\lambda$  fixe

Dans le cas de l'acétonitrile, le pic d'absorption à  $4,44 \mu\text{m}$  est choisi pour cette mesure. La *figure 5.30* montre le signal transmis par le guide d'onde qui est enregistré pour chaque concentration pendant une vingtaine de seconde. Pour assurer la précision des mesures et attribuer correctement chaque réponse du détecteur à la solution présente dans la cellule, un flux d'air est introduit dans le circuit fluide après chaque changement de concentration, et de l'eau pure est introduite pour évacuer la solution précédente de la cellule. Cela permet également de surveiller le niveau zéro initial qui sert de ligne de base (représenté en points verts). Un traitement numérique extrait du signal brut des points correspondant à chaque concentration en moyennant sur un certain nombre de points. Nous prenons également en compte le fait qu'il reste toujours une petite quantité de la solution précédente dans le conduit fluide lors d'une mesure. Nous ajustons notre calcul de la moyenne pour minimiser l'influence de ce résidu de la solution précédente, afin d'obtenir des résultats plus précis et fiables. C'est pour cette raison que les points des moyennes locales sont décalés vers la droite sur la courbe de la *figure 5.31*. Cette courbe montre bien une atténuation du signal transmis avec l'augmentation de la concentration d'acétonitrile.



**Fig. 5.31 :** Evolution de l'amplitude du signal transmis à une émission laser fixe ( $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ ) avec une concentration croissante d'acétonitrile dans de l'eau. De l'air est introduit dans le circuit fluide après chaque mesure et de l'eau pure également est introduite pour réinitialiser le signal optique, offrant ainsi une base claire pour attribuer chaque amplitude du signal à sa concentration respective.

La *figure 5.32* se focalise sur les faibles concentrations illustrées dans la *figure 5.31*. Pour valider une détection, le critère suivant :  $(P_{\text{origine}} - P_{\text{solution}}) > 3 \sigma_{\text{origine}}$  doit être vérifié [188].  $P_{\text{origine}}$  est l'amplitude du signal transmis avec une concentration  $C=0 \text{ Mol/L}$  de l'analyte, qui correspond au niveau zéro avec  $\sigma_{\text{origine}}$  est l'écart-type sur  $P_{\text{origine}}$ .  $P_{\text{solution}}$  est l'amplitude du signal transmis de la solution avec une certaine concentration de l'analyte. Il est observé que la concentration de la première solution à 1400 ppm n'est pas clairement détectée car sa démarcation par rapport au niveau zéro,  $P_{\text{origine}} - P_{1400\text{ppm}} = 2,13 \text{ mV}$ , ne dépasse pas de trois fois la marge d'erreur de son niveau zéro,  $\sigma_{\text{origine}} = 1,17 \text{ mV}$ . Ce n'est qu'à partir de la seconde solution, avec une concentration de 2850 ppm, que le critère de détection est vérifié avec  $P_{\text{origine}} - P_{2850\text{ppm}} = 5,91 \text{ mV}$ .



**Fig. 5.32 :** Evolution de l'amplitude du signal transmis à une émission laser fixe ( $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ ) avec une concentration croissante d'acétonitrile. De l'air est introduit dans le circuit fluïdique après chaque mesure et de l'eau pure également est introduite pour réinitialiser le signal optique, offrant ainsi une base claire pour attribuer chaque amplitude du signal à sa concentration respective.

La valeur moyenne du signal transmis est également tracée en fonction de la concentration d'acétonitrile des solutions sondées sur la *figure 5.33*. Cette dernière met en évidence un bon accord entre la mesure expérimentale et le modèle de Beer-Lambert. Le coefficient  $b$  de l'exponentielle dans la formule d'ajustement  $y = a e^{(bx)}$  correspond au produit  $\epsilon \Gamma L$  et vaut d'après l'ajustement  $0,09 \text{Lmol}^{-1}$ . La longueur d'interaction  $L$  vaut  $0,78 \text{ cm}$  et une estimation du facteur de confinement externe  $\Gamma$  a été réalisée précédemment dans ce manuscrit, dans le *point 5.4.1.3* et vaut  $6,5\%$ . La sensibilité vaut  $46,8 \text{ nW.L.mol}^{-1}$  et  $\sigma_{\text{eau}} = 1,17 \text{ mV}$ . Ce qui nous donne une  $LoD$  de  $0,04 \text{ mol/L}$ . On peut exprimer la  $LoD$  en ppm en multipliant par la masse molaire de l'analyte et en divisant par la densité volumique du solvant pour obtenir un rapport de masse  $\left[ \frac{m_{\text{analyte}}}{m_{\text{solvant}}} \right]$  qu'on peut multiplier par  $10^6$ .

En conséquence, nous pouvons déduire l'absorption molaire de l'acétonitrile à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ . L'absorption du solvant (l'eau dans ce cas) n'est pas prise en compte ici, car la variation de sa concentration est négligeable pour des concentrations faibles de l'analyte. Cette considération influence évidemment la précision de la valeur de l'absorption molaire de l'acétonitrile calculée. Après application numérique, nous obtenons une valeur de  $1,8 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . La sensibilité et la limite de détection ( $LoD$ ) peuvent également être calculées à partir de la *Fig 5.33*. L'ensemble des paramètres de la mesure est résumé dans le *tableau 5.6*.



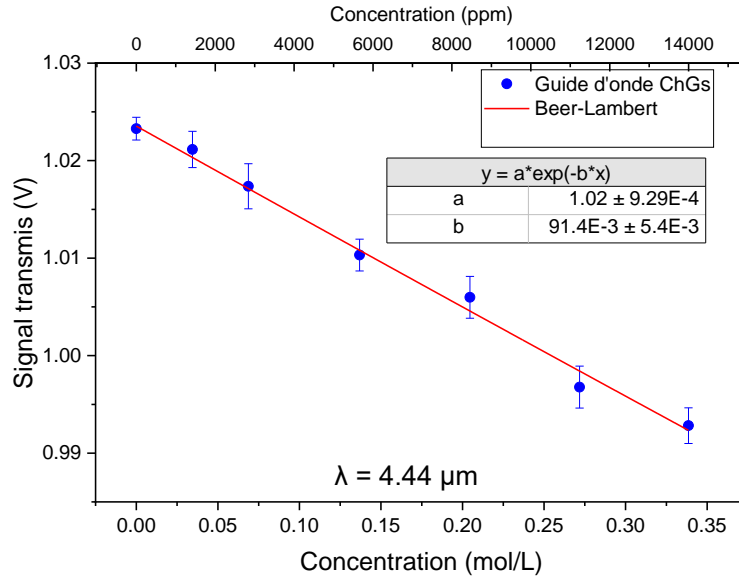


Fig. 5.33 : Amplitude du signal en fonction de la concentration de l'acétonitrile dilué dans l'eau pour une longueur d'onde fixée à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  avec une longueur d'interaction  $L = 7,8 \text{ mm}$ .

Plateforme	Analyte	Longueur d'interaction (cm)	Eta (%)	Absorption molaire ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Sensibilité ( $\text{nW mol}^{-1} \text{L}$ )	LoD (ppm)
ChGs	Acétonitrile	0,78	6,5	1,8	46,8	1700

Tab. 5.6 Paramètres de la transduction de l'acétonitrile dans l'eau à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  avec la plateforme ChGs

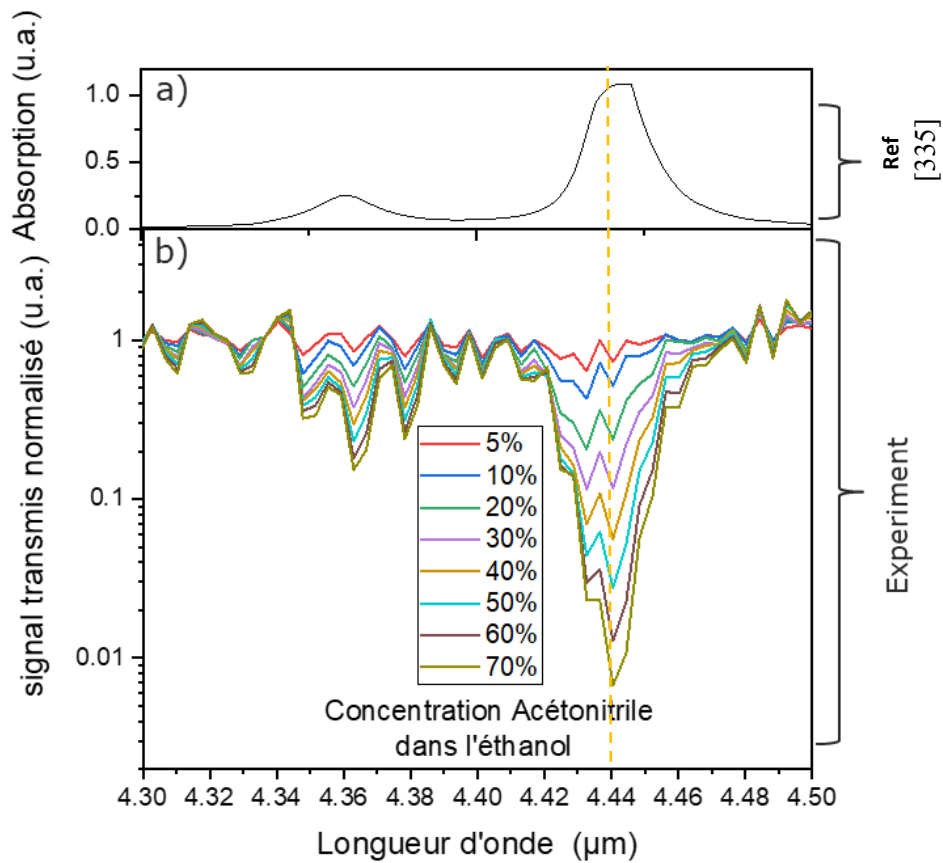
Réaliser les tests de transduction directement dans l'eau permet d'obtenir des résultats préliminaires sur le comportement de la transduction dans les milieux aquatique, ce qui est essentiel pour évaluer la pertinence et l'efficacité des capteurs pour des applications réelles. Pour cela, il est important de préparer des solutions appropriées et d'envisager des méthodes pour réduire l'absorption de l'eau dans les longueurs d'onde de travail. Une approche consiste à déposer des couches minces des polymères hydrophobes sur les structures guidantes. Ces revêtements peuvent agir comme des couches de protection pour le transducteur, réduisant ainsi l'absorption de l'eau et améliorant la sélectivité de l'absorption de l'analyte [338].

### b) Acétonitrile dans l'éthanol

Après avoir démontré la détection de l'acétonitrile dans l'eau avec le capteur ChGs. Nous allons maintenant changer de solvant pour l'éthanol et répéter les mêmes expériences, notamment avec le balayage en  $\lambda$  de la source laser suivi d'une mesure avec l'émission laser fixée à la longueur d'onde correspondante au pic d'absorption de l'acétonitrile à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ .

#### Mode balayage

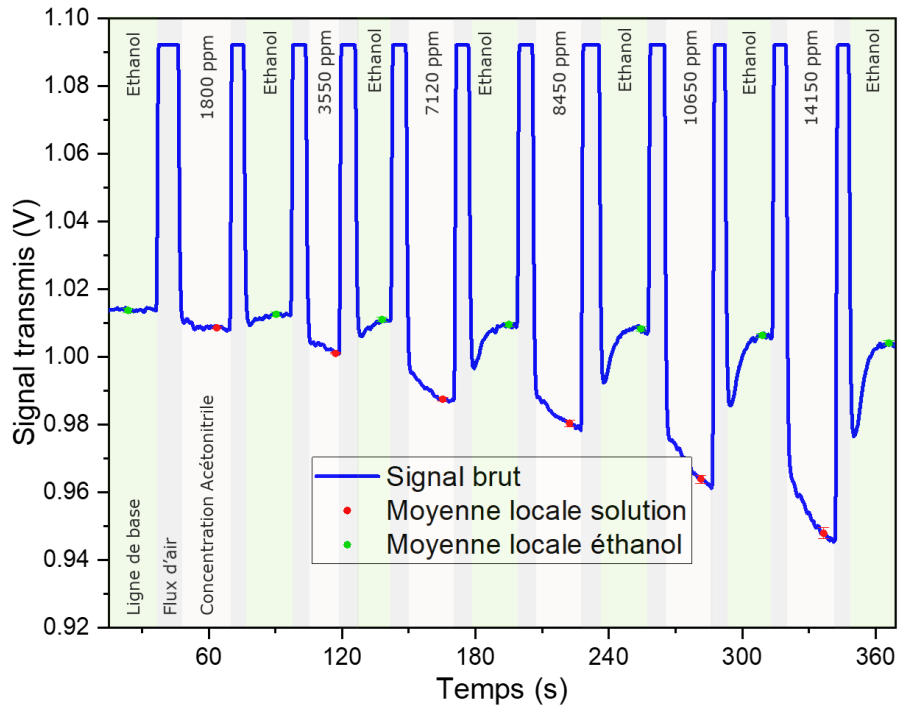
Selon les spectres d'absorption des bases de données de la figure 5.28, l'éthanol s'avère être un solvant plus approprié que l'eau dans notre plage de longueurs d'onde. Les points de mesures sont rapportés dans la figure 5.34, où l'évolution de la transmission du capteur en fonction de la longueur d'onde pour 8 concentrations différentes est présentée. Ces résultats mettent en évidence les deux pics d'absorption caractéristiques de l'acétonitrile, avec une ligne de base mieux définie par rapport aux spectres obtenus dans le cas de l'eau.



**Fig. 5.34 :** a) Spectre normalisé d'absorption de l'acétonitrile de  $\lambda = 4,3$  à  $4,5 \mu\text{m}$  à partir de la ref [336] b) Spectre de la transmission normalisé de l'acétonitrile dilué dans l'éthanol avec différentes concentrations volumiques pour une plage de longueurs d'onde de  $\lambda = 4,3$  à  $4,5 \mu\text{m}$  obtenu avec la plateforme ChGs

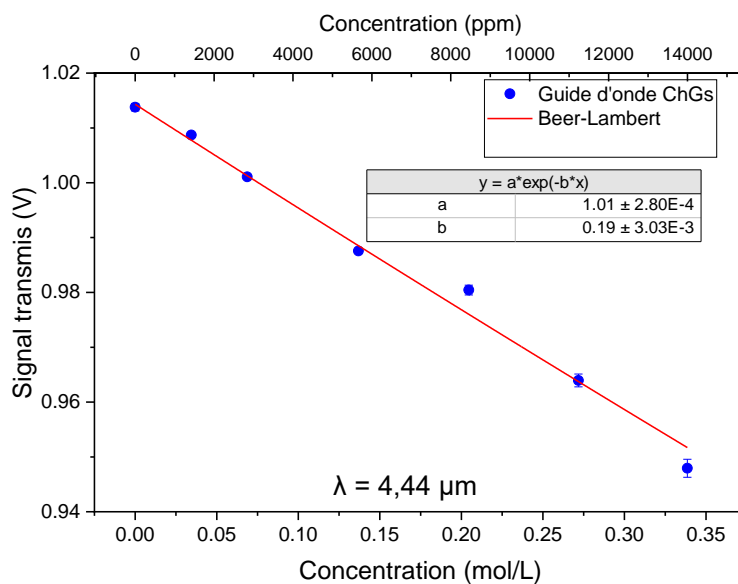
### Mode $\lambda$ fixe

De la même manière que dans l'eau, le pic d'absorption de l'acétonitrile à  $4,44 \mu\text{m}$  est sondé. La figure montre l'évolution de l'amplitude du signal transmis avec une concentration croissante d'acétonitrile. Après chaque mesure, de l'air est introduit dans le circuit fluide pour nettoyer le système et de l'éthanol pur est également introduit pour réinitialiser le signal optique (points verts sur la figure 5.33). Cela permet d'établir une base claire pour attribuer chaque amplitude du signal à sa concentration respective.



**Fig. 5.35 :** Evolution de l'amplitude du signal transmis à une émission laser fixe ( $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$ ) avec une concentration croissante d'acétonitrile. De l'air est introduit dans le circuit fluïdique après chaque mesure et de l'éthanol pure également est introduite pour réinitialiser le signal optique, offrant ainsi une base claire pour attribuer chaque amplitude du signal à sa concentration respective.

Les résultats obtenus ont montré une évolution similaire du signal transmis par le capteur ChGs en fonction de la concentration par rapport à la mesure avec l'eau comme solvant. La réduction du bruit du signal est bien observable lorsqu'on se focalise sur les faibles concentrations (Fig. 5.35) par rapport à celle avec l'eau (Fig. 5.32). La première concentration testée se démarque nettement de la ligne de base, qui est beaucoup plus stable que celle de l'eau. Elle vérifie également le critère de 3 fois l'amplitude du bruit. On s'attend ainsi à une estimation plus précise de l'absorption molaire de l'acétonitrile, mais également à une *LoD* plus faible et une sensibilité meilleure.



**Fig. 5.36 :** Amplitude du signal en fonction de la concentration de l'acétonitrile dilué dans l'éthanol pour une longueur d'onde fixée à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  avec une longueur d'interaction  $L = 7,8 \text{ mm}$ .

La courbe de transmission en fonction de la concentration est tracée sur la *figure 5.36*. On constate que lorsqu'on utilise l'éthanol comme solvant, l'incertitude sur les paramètres du fit est inférieure à celle du fit de la mesure dans l'eau.

À partir des courbes des *figures 5.35* et *5.36*, nous avons déterminé que l'écart-type du signal à  $C=0$  mol/L est de 0,68 mV. Nous avons également calculé la sensibilité de la mesure, qui est de 96,2 nW.L.mol<sup>-1</sup>. En utilisant ces valeurs, nous avons pu estimer la limite de détection (*LoD*) de notre système de mesure à 610 ppm, soit 11,7 mmol. L<sup>-1</sup>. Les paramètres obtenus sont résumés dans le *tableau 5.7*.

La différence entre les paramètres calculés à partir des deux mesures de transduction (*tableau 5.6* et *5.7*) s'explique par l'absorption différente des deux solvants utilisés. En effet, l'éthanol présente une absorption moindre par rapport à l'eau. Ainsi, les paramètres calculés à partir de la mesure de transduction de l'acétonitrile dilué dans l'éthanol sont plus précisément déterminés. La sensibilité est également améliorée d'un facteur 2.

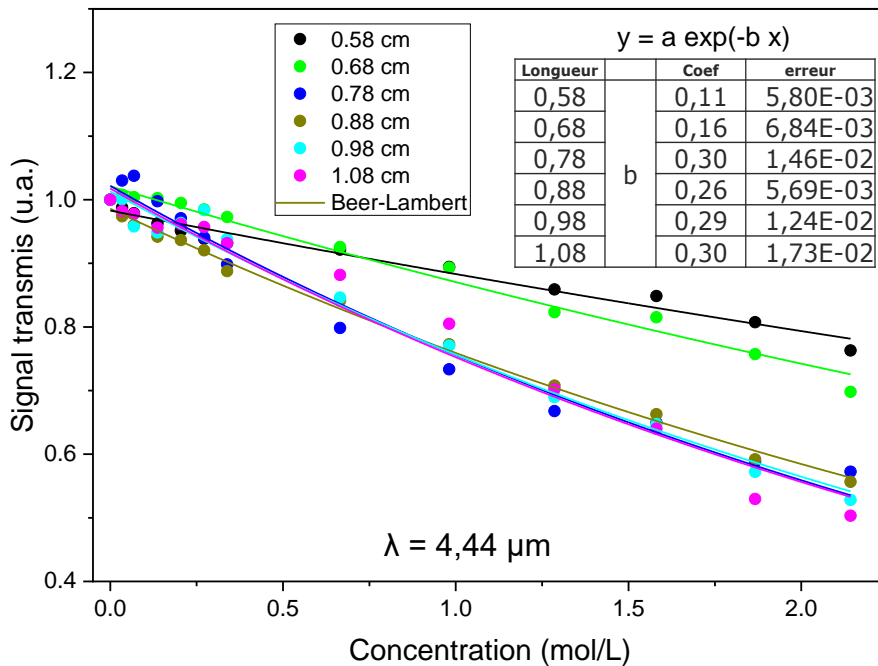
La valeur de l'absorption molaire à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  est estimée à 3,7 Lmol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>. Cette valeur est supérieure à celle calculé à partir des données de la base de données NIST de 0,4 L mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> (à partir d'une transmittance de 0,0181 et une longueur de la cellule de mesure de 0,011cm). La différence peut s'expliquer par le léger décalage en longueur d'onde entre les deux mesure (4,444 $\mu\text{m}$  pour NIST contre 4,440  $\mu\text{m}$  pour notre mesure).

Plateforme	Analyte	Longueur d'interaction (cm)	Eta (%)	Absorption molaire (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Sensibilité (nW mol <sup>-1</sup> L)	LoD (ppm)
ChGs	Acétonitrile	0,78	6,5	3,7	96,2	610

**Tab 5.7** Paramètres de la transduction de l'acétonitrile dans l'éthanol à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  avec la plateforme ChGs

#### 5.5.1.4 Longueur d'interaction pour la plateforme ChGs

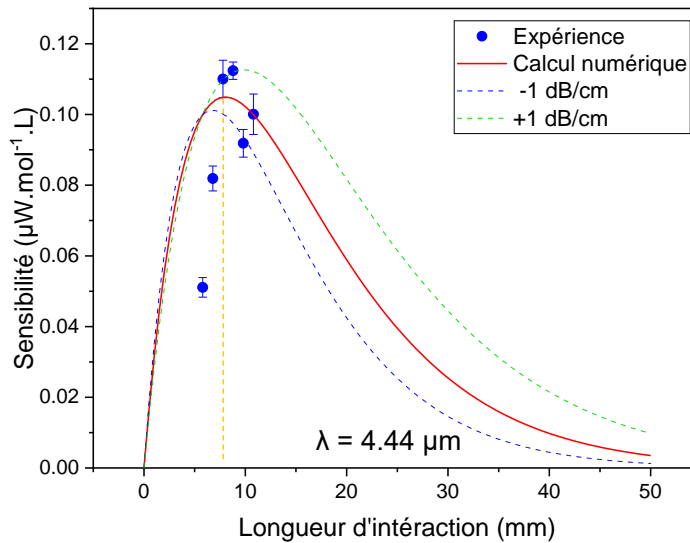
Comme pour la plateforme SiP, la longueur d'interaction entre le mode optique qui se propage dans le guide d'onde en ChGs et les molécules d'acétonitrile a une influence sur la transduction. Pour déterminer la longueur d'interaction optimale, nous avons évalué la réponse du dispositif de détection pour différentes longueurs d'interaction. La *figure 5.37* illustre l'allure du signal transmis pour six longueurs



**Fig. 5.37** : Signal transmis par six guides d'onde de longueurs différentes : 0,58, 0,68, 0,78, 0,88, 0,98 et 1,08 cm en fonction de la concentration à  $\lambda = 4,26 \mu\text{m}$

d'interaction différentes : 0,58, 0,68, 0,78, 0,88, 0,98 et 1,08 cm à une longueur d'onde de 4,44  $\mu\text{m}$ . Les ajustements effectués selon la loi de Beer-Lambert pour les six courbes donnent différents coefficients de l'exponentielle, qui correspond au terme  $\epsilon \Gamma L$ , comme dans le cas du SiP.

Les sensibilités associées à chaque longueur d'interaction ont été évaluées et comparées à la courbe numérique avec  $5,4 \pm 1$  dB/cm, comme illustré sur la *figure 5.38*. Ces pertes sont plus faibles que celles présentées dans le chapitre 3, car l'échantillon utilisé est différent. La courbe révèle que la sensibilité croît avec la longueur d'interaction jusqu'à atteindre un maximum en amplitude, puis décroît. Les valeurs de sensibilité expérimentales présentent un comportement similaire, mais avec une augmentation et une diminution plus marquée donnant un pic plus fin. Cette divergence entre les deux courbes pourrait s'expliquer par des paramètres légèrement sous-estimés ou surestimés lors des calculs numériques. La longueur d'interaction optimale déduite de la courbe numérique est de 8,1 mm, alors que la courbe expérimentale montre une valeur de 8,8 mm. Nous remarquons là aussi une bonne adéquation entre les valeurs théoriques et expérimentales malgré cette légère translation.



**Fig. 5.38 :** Sensibilité de la transduction de l'acétonitrile avec des guides d'onde en ChGs possédant des longueurs de : 0,58, 0,68, 0,88, 0,98 et 1,08 cm, projetés sur la courbe numérique de la sensibilité en fonction de la longueur d'interaction à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  avec des pertes de propagation de  $5,4 \pm 1$  dB/cm.

## 5.5.2 Phase liquide autour de $\lambda = 7 \mu\text{m}$

### 5.5.2.1 Spectres d'absorption solvant/analyte

En ce qui concerne les longueurs d'onde autour de 7  $\mu\text{m}$ , l'utilisation de l'eau en tant que solvant n'est pas envisageable en raison de son absorption élevée [209]. Dans cette situation, le cyclohexane peut être utilisé comme solvant en raison de sa large transparence dans la gamme de longueur d'onde entre 4 et 14  $\mu\text{m}$  comme le montre la *figure 5.39a*. L'isopropanol (2-propanol) se caractérise par un ensemble de modes de vibration sur la gamme de longueur d'onde de travail : de déformation  $\delta(\text{O-H})$  à 7,645  $\mu\text{m}$  ( $1308 \text{ cm}^{-1}$ ), d'élongation  $\nu(\text{C-H})$  à 7,457  $\mu\text{m}$  ( $1341 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\nu(\text{C-C})$  à 7,309  $\mu\text{m}$  ( $1368 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu(\text{C-C})$  à 7,252  $\mu\text{m}$  ( $1379 \text{ cm}^{-1}$ ) [339] comme illustré sur la *figure 5.39b*. Son utilisation en le diluant dans du cyclohexane semble intéressante pour la démonstration de la transduction autour de  $\lambda = 7 \mu\text{m}$ .

La figure 5.39c montre que l'acide acétique possède un pic d'absorption dû à la vibration de déformation  $\delta(\text{O-H})$  vers  $7,08 \mu\text{m}$  ( $1412 \text{ cm}^{-1}$ ). Un autre pic plus intense se manifeste vers  $7,79 \mu\text{m}$  ( $1284 \text{ cm}^{-1}$ ) dû au mode de vibration d'élongation  $\nu(\text{C-O})$  [340]. Ce mode de vibration est également observé dans le spectre de l'éthanol vers  $7,23 \mu\text{m}$  ( $1384 \text{ cm}^{-1}$ ), bien que sa présence y soit moins prononcée [341], comme le met en évidence la figure 5.39d.

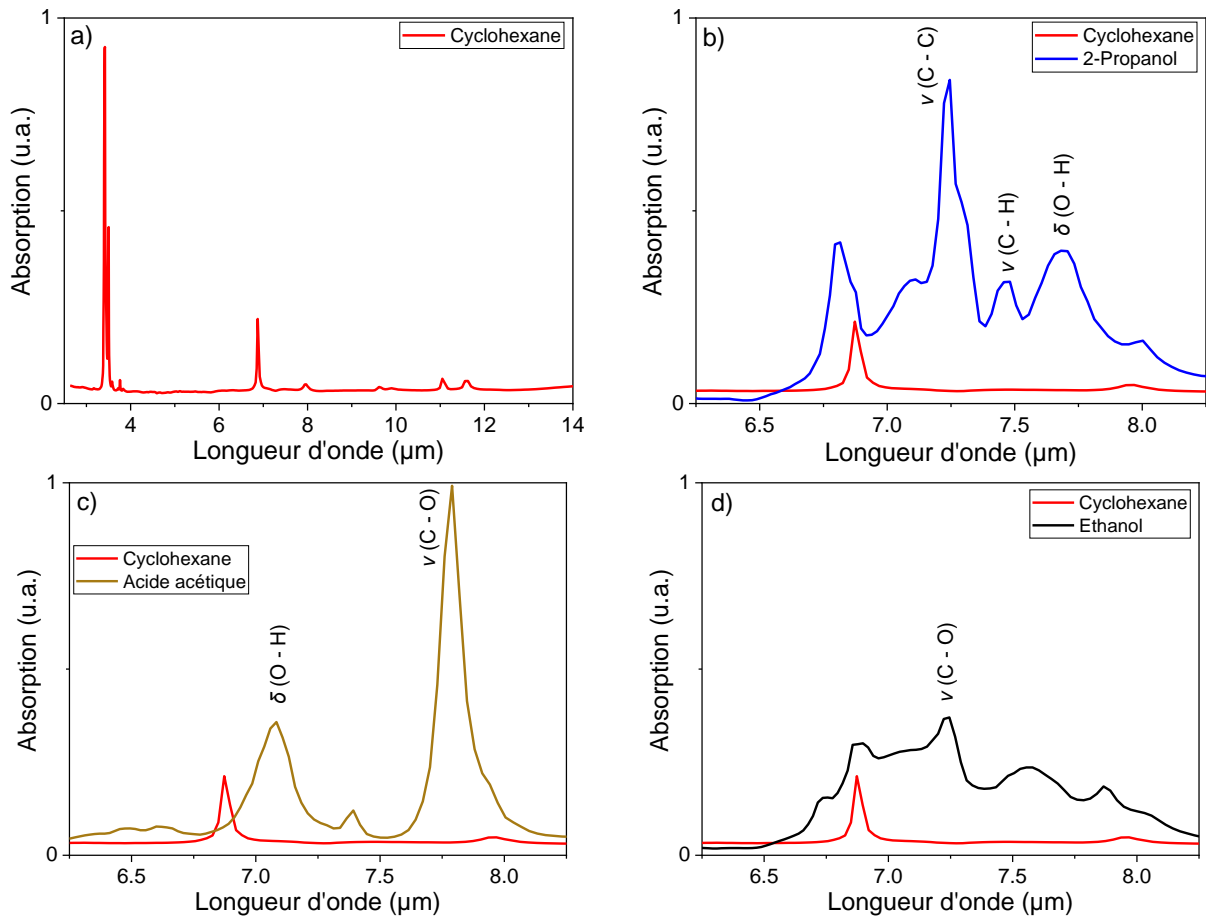
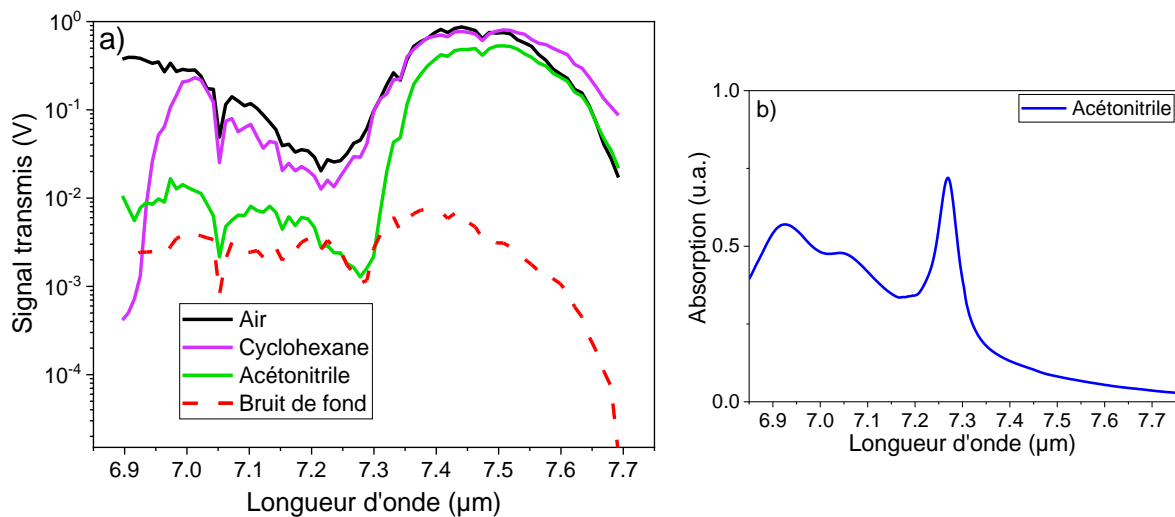


Fig. 5.39 : Spectres d'absorption obtenus à partir de la base de données NIST : a) Cyclohexane, b) 2-Propanol c) acide acétique, d) éthanol.

### 5.5.2.2 Transmission expérimentale des solvants utilisés

Du point de vue expérimental, manipuler le cyclohexane à forte concentration représente des défis considérables. L'introduction de ce solvant dans la cellule fluïdique endommage les points de contact du PDMS, altérant même les propriétés mécaniques de la cellule fluïdique en induisant une déformation. Cela conduit la cellule à se détacher de l'échantillon, rendant ainsi le circuit fluïdique dysfonctionnel après quelques dizaines de minutes d'utilisation. Par conséquent, nous avons opté pour l'utilisation de l'acétonitrile en tant que solvant, bien que son absorption limite son usage à une gamme de longueurs d'onde plus courte (entre  $7,3$  et  $7,7 \mu\text{m}$ ). La figure 5.40a les mesures expérimentales comparant la transmission du cyclohexane et de l'acétonitrile à la transmission de l'air dans la cellule fluïdique. La figure 5.40b met en évidence le spectre d'absorption de l'acétonitrile calculé à partir des indices de réfraction de  $\lambda = 6,9$  à  $7,7 \mu\text{m}$  [336] [326]. L'allure de la courbe est en corrélation avec la mesure de transmission expérimentale obtenue avec la plateforme ChGs. On observe une augmentation de l'absorption entre  $\lambda = 6,9$  et  $7,3 \mu\text{m}$  avec un pic important à  $\lambda = 7,3 \mu\text{m}$ , suivie d'une diminution de l'absorption sur le reste de la plage de longueurs d'onde.



**Fig. 5.40 :** a) Comparaison de l'amplitude du signal transmis par le guide d'onde avec la présence dans la cellule fluidique d'un flux de cyclohexane, d'acétonitrile et d'air pour des longueur d'onde de  $\lambda = 6,9$  à  $7,7 \mu\text{m}$ . b) Spectre d'absorption de l'acétonitrile [336]

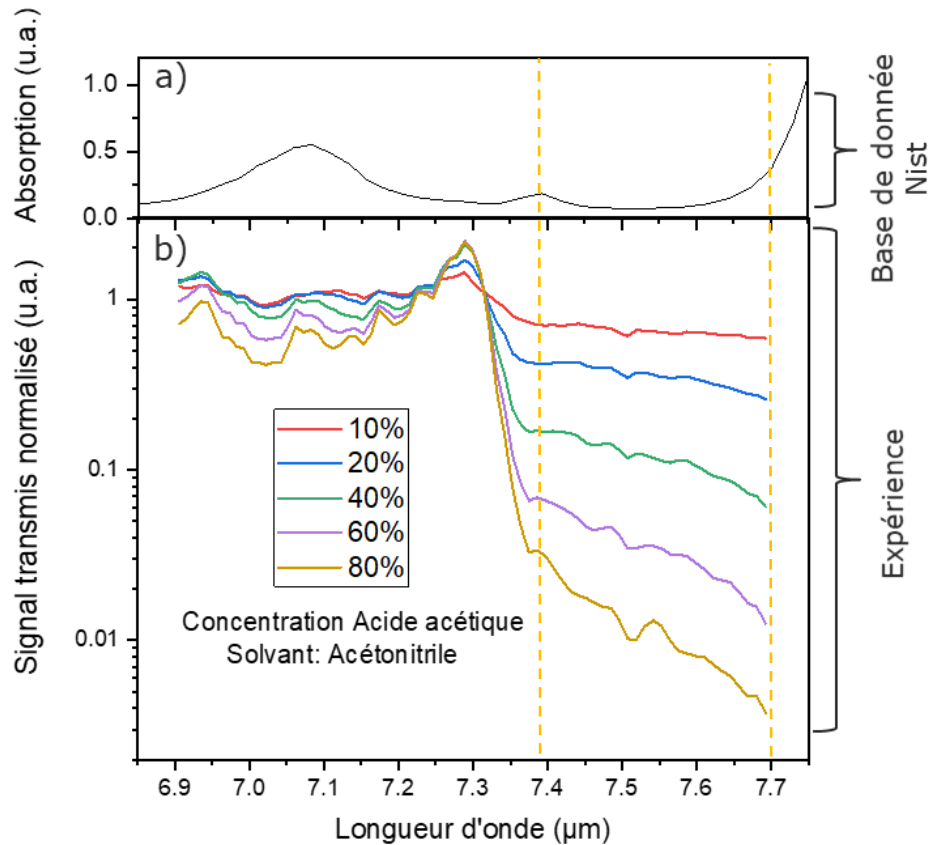
### 5.5.2.3 Résultats expérimentaux de transduction

Nous allons désormais adopter l'acétonitrile comme solvant et entreprendre la transduction de l'acide acétique, de l'éthanol et de l'isopropanol sur la plage de longueurs d'onde permises par ce solvant, c'est-à-dire de  $\lambda = 7,3$  à  $7,7 \mu\text{m}$ . Les guides d'onde utilisés possèdent une largeur de  $6 \mu\text{m}$  et une épaisseur de  $2,5 \mu\text{m}$  en  $\text{Se}_6(\text{Ge}_{12,6}\text{Sb}_{25,2}\text{Se}_{62,2})$  déposé sur une couche de confinement de  $5 \mu\text{m}$  d'épaisseur en  $\text{Se}_2(\text{Ge}_{28,1}\text{Sb}_{6,3}\text{Se}_{65,6})$ . La longueur d'interaction est de  $5,8 \text{ mm}$  pour l'ensemble des mesures suivantes.

#### a) Acide acétique dans l'acétonitrile

##### Mode balayage

Comme le démontrent les spectres d'absorption des bases de données, l'acide acétique présente un pic d'absorption intense autour de  $7,79 \mu\text{m}$  (Fig 5.39c) lié au mode de vibration d'élongation  $\nu(\text{C-O})$ . On s'attend donc à ce que le signal expérimental de transmission soit atténué, même sur les longueurs d'onde avoisinantes, en raison du recouvrement de l'absorption de ce pic et de la basse résolution de la source laser. Cette observation est confirmée par nos mesures, telles que présentées dans la figure 5.41, où l'évolution de la transmission du capteur en fonction de la longueur d'onde pour 5 concentrations différentes est rapportée.



**Fig. 5.41 :** a) Spectres normalisés d'absorption de l'acide acétique de  $\lambda = 6,9$  à  $7,7 \mu\text{m}$  à partir de la base de données NIST  
 b) Spectre de la transmission normalisé de l'acide acétique dilué dans l'acétonitrile avec différentes concentrations volumiques

On observe également le pic d'absorption dû à la vibration de déformation  $\delta(\text{O-H})$  autour de  $7,08 \mu\text{m}$ . Ce pic est moins prononcé que celui à  $7,7 \mu\text{m}$ . Étant donné que l'acétonitrile présente un pic d'absorption autour de  $7,3 \mu\text{m}$ , le signal normalisé de la transmittance est perturbé autour de cette longueur d'onde, ce qui empêche de visualiser l'allure complète du spectre de transmission de l'acide acétique sur toute la gamme de longueurs d'onde sondée.

### Mode $\lambda$ fixe

Nous avons sondé à deux longueurs d'onde différentes  $\lambda = 7,39$  et  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ . La faible absorption du solvant au niveau de ces deux longueurs d'onde permet de réaliser des mesures de transduction. Selon la *figure 5.41b*, on s'attend à ce que l'absorbance soit plus importante à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$  qu'à  $\lambda = 7,39 \mu\text{m}$ . Nous avons donc tracé les courbes de l'évolution de la transmission en fonction de la concentration pour les deux longueurs d'onde, comme présenté sur la *figure 5.42*.



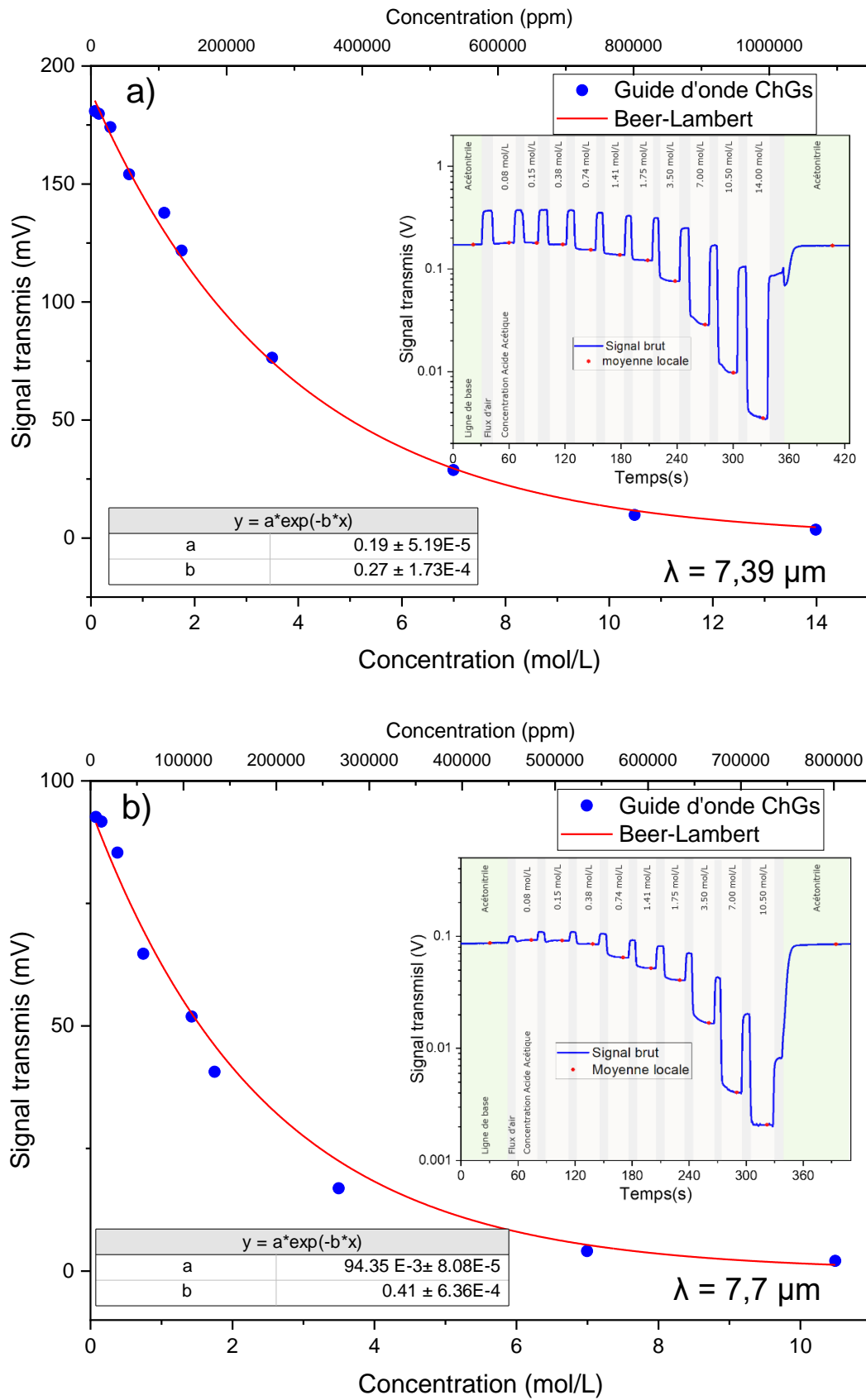


Fig. 5.42 : Amplitude du signal en fonction de la concentration de l'acide acétique dilué dans l'acétonitrile avec une longueur d'interaction  $L = 5,8 \text{ mm}$  pour une longueur d'onde fixée à a)  $\lambda = 7,39 \mu\text{m}$ , b)  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$

En examinant la courbe de la *figure 5.42 a* pour une longueur d'onde de  $\lambda = 7,39 \mu\text{m}$ , nous avons relevé un  $\sigma$  à  $C=0 \text{ mol/L}$  de 0,55 mV, une sensibilité  $S$  de  $1,7 \text{ nW.L.mol}^{-1}$  et une  $LoD$  de 2700 ppm ( $39,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). En ce qui concerne la longueur d'onde de  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ , les données de la *figure 5.42 b* ont révélé une sensibilité  $S$  de  $1,3 \text{ nW.L.mol}^{-1}$  et une  $LoD$  de 3550 ppm ( $52,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) obtenus avec un  $\sigma$  à  $C=0 \text{ mol/L}$  de 0,57mV.

Le résultat des ajustements avec le modèle de Beer-Lambert montre également qu'à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ , l'absorption molaire est près de 1,5 fois plus importante qu'à  $\lambda = 7,39 \mu\text{m}$ . Ce rapport est proche de celui calculé avec le spectre d'absorption des bases de données (*figure 5.37c*) qui vaut 1,9. Comme la transmission est plus atténuée à  $\lambda = 7,7 \mu\text{m}$ , le signal atteint des amplitudes proches du bruit du détecteur. Cela diminue légèrement la sensibilité, ce qui entraîne une augmentation de la  $LoD$ . Le *tableau 5.8* résume les paramètres calculés à partir de la mesure de transduction de l'acide acétique dilué dans l'acétonitrile.

Plateforme	$\lambda$	Molécules	Longueur d'interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	Absorption molaire ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Sensibilité ( $\text{nW mol}^{-1} \text{L}$ )	LoD (ppm)
ChGs	7,39 $\mu\text{m}$	Acide acétique	0,58	3,2	7,2	1,7	2700
ChGs	7,7 $\mu\text{m}$	Acide acétique	0,58	5	10,9	1,3	3550

Tab 5.8: Paramètres de la transduction de l'acide acétique dilué dans l'acétonitrile avec la plateforme ChGs

**b) Ethanol dans l'acétonitrile**  
*Mode balayage*

Selon la base de données NIST, le spectre d'absorption de l'éthanol montre une absorption étendue centrée vers  $\lambda = 7,58 \mu\text{m}$  (*Fig. 5.43a*). Cela se traduit par une large atténuation sur le signal de la transmission mesuré par la plateforme ChG (*Fig. 5.43b*). Comme déjà mentionné précédemment, l'acétonitrile perturbe la transmission vers  $7,3 \mu\text{m}$  car cette longueur d'onde correspond à celle de son pic d'absorption.

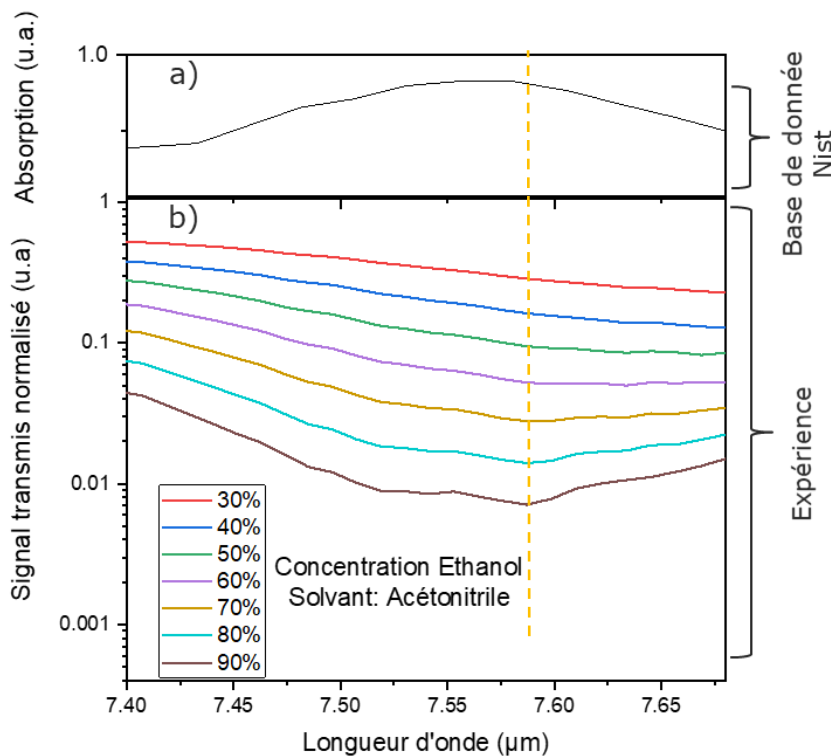


Fig. 5.43 : a) Spectres normalisés d'absorption de l'éthanol de  $\lambda = 7,4$  à  $7,68 \mu\text{m}$  à partir de la base de données NIST b) Spectre de la transmission normalisée de l'éthanol dilué dans l'acétonitrile avec différentes concentrations volumiques.

Mode  $\lambda$  fixe

Nous avons choisi la longueur d'onde  $\lambda = 7,58 \mu\text{m}$  qui correspond à l'atténuation maximale lors de l'acquisition des spectres de transmissions de l'éthanol, qui est au même temps éloigné par rapport au pic d'absorption du solvant. La variation de l'amplitude du signal de transmission en fonction de la concentration est présentée sur la *figure 5.44*.

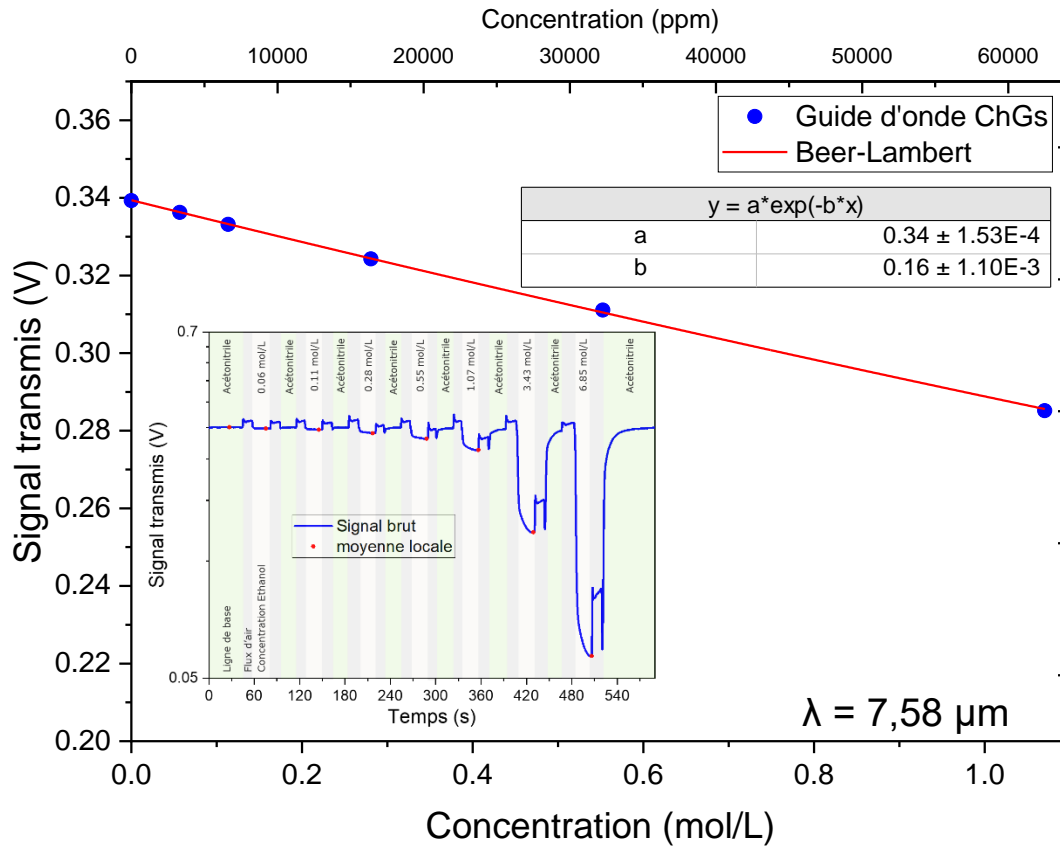


Fig. 5.44 : Amplitude du signal en fonction de la concentration de l'éthanol dilué dans l'acétonitrile pour une longueur d'onde fixée à  $\lambda = 7,58 \mu\text{m}$  avec une longueur d'interaction  $L = 5,8 \text{ mm}$ .

À partir de la courbe de la *figure 5.44*, nous avons déterminé que l'écart-type du signal à  $C=0 \text{ mol/L}$  est de  $0,32 \text{ mV}$ . Nous avons calculé la sensibilité qui est de  $2 \text{ nW.L.mol}^{-1}$ . En utilisant ces valeurs, nous avons pu estimer la limite de détection ( $LoD$ ) de notre système de mesure à  $1100 \text{ ppm}$ , soit  $19,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Les paramètres de la mesure de transduction sont résumés dans le *tableau 5.9*.

Plateforme	$\lambda$	Molécules	Longueur d'interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	Absorption molaire ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Sensibilité ( $\text{mW mol}^{-1} \text{ L}$ )	LoD (ppm)
ChGs	$7,58 \mu\text{m}$	Ethanol	0,58	2,5	4,2	2	1100

Tab. 5.9: Paramètres de la transduction de l'éthanol dans de l'acétonitrile avec la plateforme ChGs

c) Isopropanol dans l'acétonitrile

Mode balayage

Selon la base de données [336], la transmittance de l'isopropanol présente un pic d'absorption centré à  $\lambda = 7,46 \mu\text{m}$  (Fig. 5.45a). Ce pic d'absorption est également observé dans le spectre de transmission mesuré avec la plateforme ChG avec une allure de la courbe similaire à celle de la base de données (Fig. 5.45b).

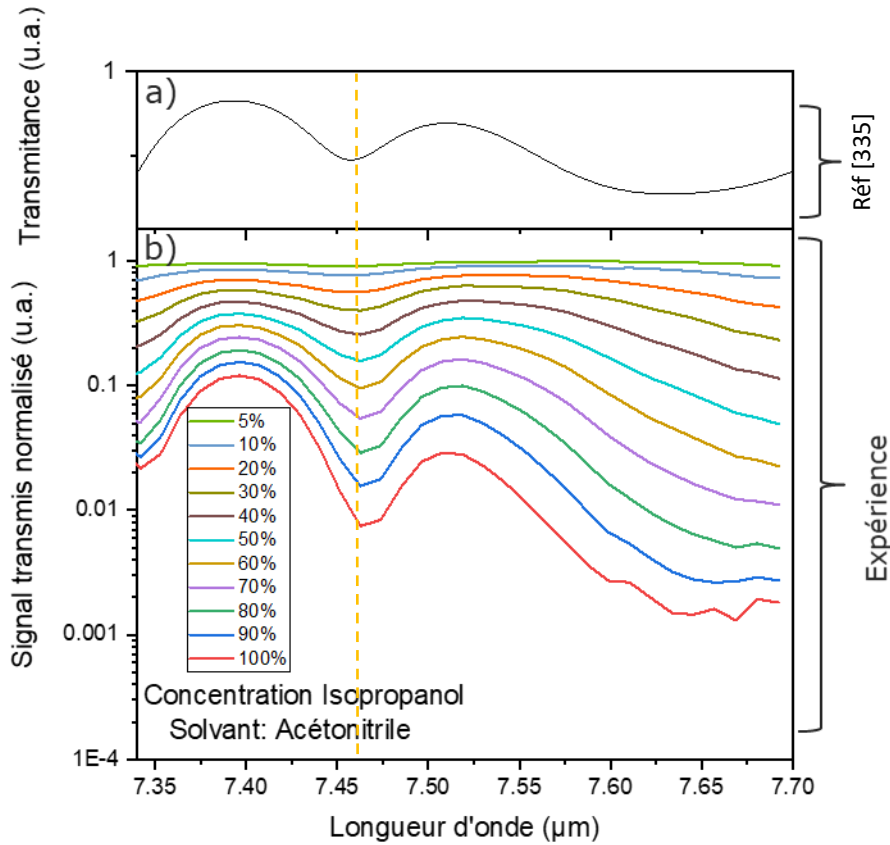


Fig. 5.45 : a) Spectre normalisé de transmittance de l'isopropanol de  $\lambda = 7,33$  à  $7,7 \mu\text{m}$  à partir de la réf [336] b) Spectre de la transmission normalisé de l'isopropanol dilué dans l'acétonitrile avec différentes concentrations volumiques

Mode  $\lambda$  fixe

Le pic d'absorption situé à  $\lambda = 7,46 \mu\text{m}$  est choisi pour la mesure de la transmission à longueur d'onde fixe (Fig. 5.46). En appliquant un ajustement exponentiel de Beer-Lambert nous retrouvons les paramètres liés à la transduction de l'isopropanol dans l'acétonitrile. Avec un écart-type du signal à  $C=0 \text{ mol/L}$  de  $0,41 \text{ mV}$ . En utilisant cette valeur, nous avons calculé la sensibilité de notre système de mesure qui est de  $2,4 \text{ nW.L.mol}^{-1}$ . À partir de ces résultats, nous avons pu estimer la limite de détection (LoD) de notre système de mesure à  $1550 \text{ ppm}$  ( $20,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Ces valeurs sont résumées dans le tableau 5.10.

Plateforme	$\lambda$	Molécules	Longueur d'interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	Absorption molaire ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Sensibilité ( $\text{mW mol}^{-1} \text{L}$ )	LoD (ppm)
ChGs	$7,46 \mu\text{m}$	Propan-2-ol	0,58	3,5	2,2	2,4	1550

Tab. 5.10: Paramètres de la transduction de l'isopropanol dans de l'acétonitrile avec la plateforme ChGs

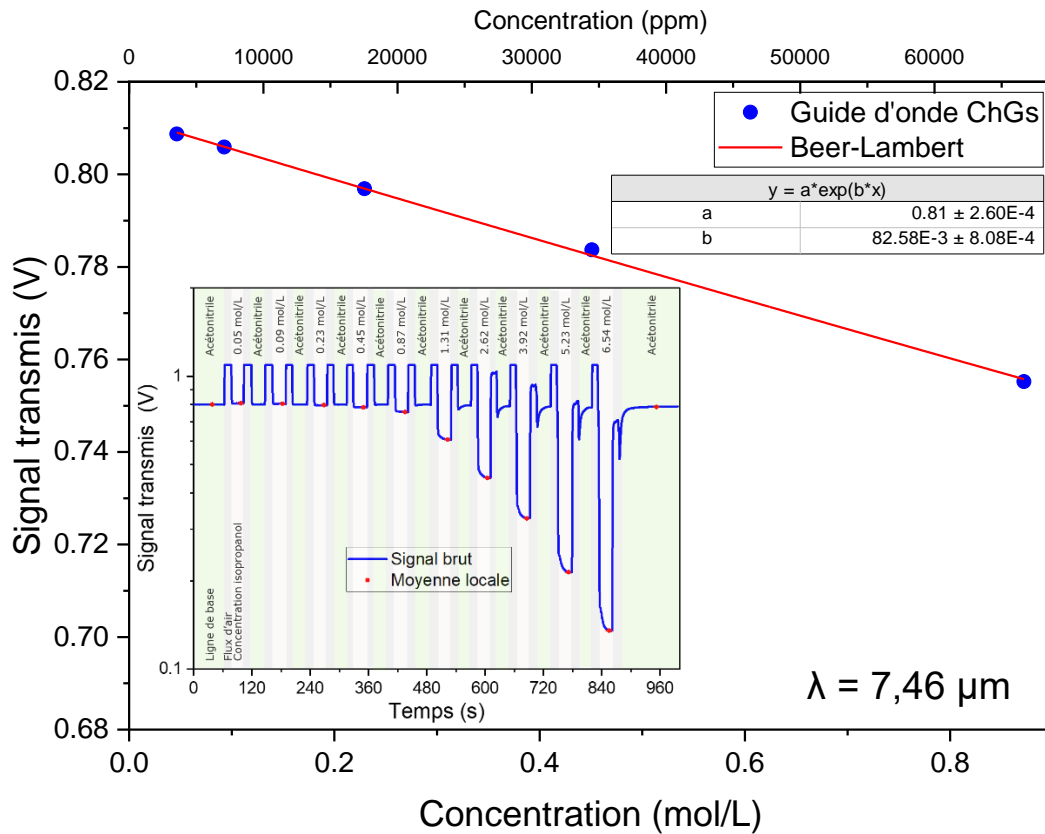


Fig. 5.46 : Amplitude du signal en fonction de la concentration de l'isopropanol dilué dans l'acétonitrile pour une longueur d'onde fixée à  $\lambda = 7,46 \mu\text{m}$  avec une longueur d'interaction  $L = 5,8 \text{ mm}$ .

#### d) Isopropanol dans le cyclohexane

Nous avons déjà rapporté que le cyclohexane déformait la cellule fluidique, entravant ainsi son utilisation lors des mesures de transduction. Cependant, en raison de la transparence remarquable de ce solvant, nous avons persévéré dans nos efforts pour trouver un moyen de maintenir l'étanchéité du circuit fluidique lors de son utilisation. Nous avons donc conçu un support imprimé en 3D, adapté aux dimensions de la cellule fluidique, afin de la maintenir fermement en place sur l'échantillon comme illustré sur la figure 5.47. Cette technique a permis de retarder, sur plusieurs dizaines de minutes, l'apparition de fuites dans le circuit lors de l'utilisation du cyclohexane, ce qui a permis la réalisation de quelques mesures de transduction.

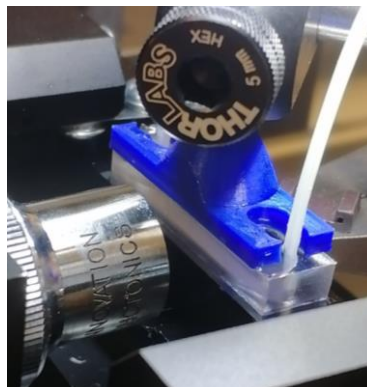
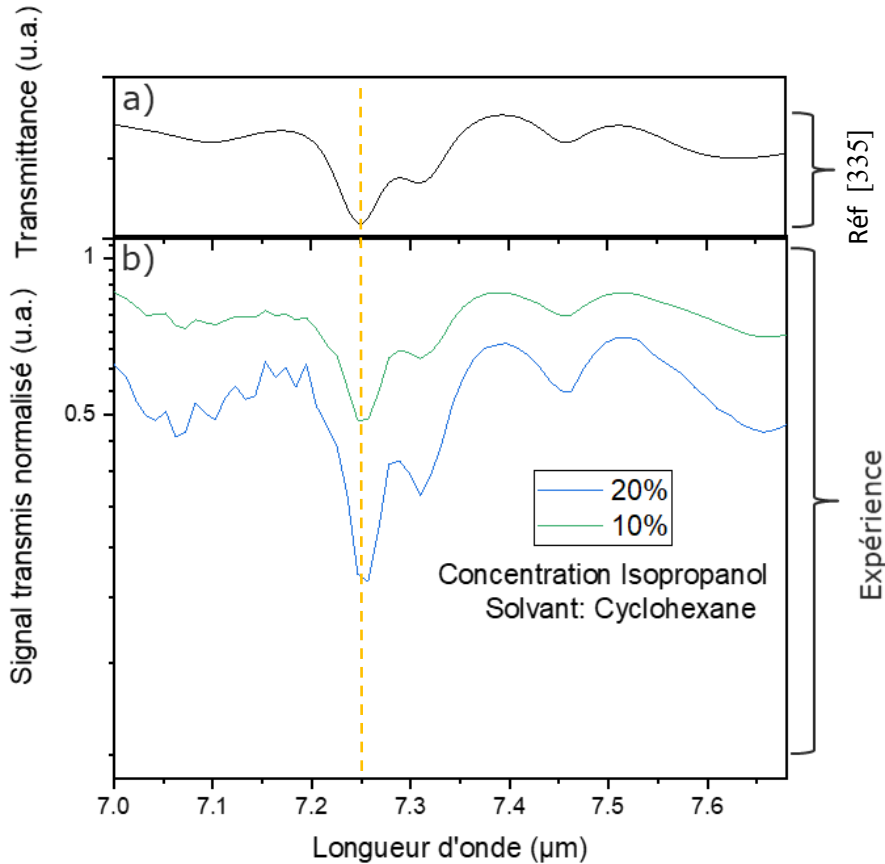


Fig. 5.47 : Support imprimé en 3D conçu pour maintenir la cellule fluidique sur place et renforcer son étanchéité

**Mode balayage**

Plusieurs solutions d’isopropanol dans du cyclohexane sont préparées avec différentes concentrations. Nous avons pu effectuer quelques balayages de  $\lambda = 7,0$  à  $7,7 \mu\text{m}$  avant que la cellule ne se déforme, entraînant des fuites. Ces mesures sont présentées sur la *figure 5.48*. On retrouve une signature spectrale similaire à celle de la base de données [336] pour l’isopropanol dans cette gamme de longueur d’onde.



**Fig. 5.48 :** a) Spectre normalisé d’absorption de l’isopropanol pour une plage de longueurs d’onde de  $\lambda = 7,0$  à  $7,68 \mu\text{m}$  à partir de la réf [336] b) Spectre de la transmission normalisée de l’isopropanol dilué dans du cyclohexane avec différentes concentrations obtenu avec la plateforme ChGs

**Mode  $\lambda$  fixe**

Le pic d’absorption à  $\lambda = 7,25 \mu\text{m}$  est sondé en enregistrant l’amplitude du signal de transmission en fonction de la concentration. La courbe correspondante est tracée sur la *figure 5.49* avec un ajustement selon la loi Beer-Lambert.

La valeur de l’absorption molaire mesurée ici est la plus importante parmi toutes les précédentes transductions d’analyte effectuées en phase liquide. Avec un écart-type du signal à  $C=0 \text{ mol/L}$  de  $69,4 \mu\text{V}$ , une sensibilité de  $1,5 \text{ nW.L.mol}^{-1}$  est relevée. Les paramètres de cette transduction sont résumés dans le *tableau 5.11*.

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Analyte	Solvant	Longueur d’interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	Absorption molaire ( $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	Sensibilité ( $\text{mW mol}^{-1} \text{L}$ )	LoD (ppm)
7,25	Propan-2-ol	Cyclohexane	0,58	7,7	30	1,5	440

**Tab. 5.11** Paramètres de la transduction de l’isopropanol dans du cyclohexane avec la plateforme ChGs

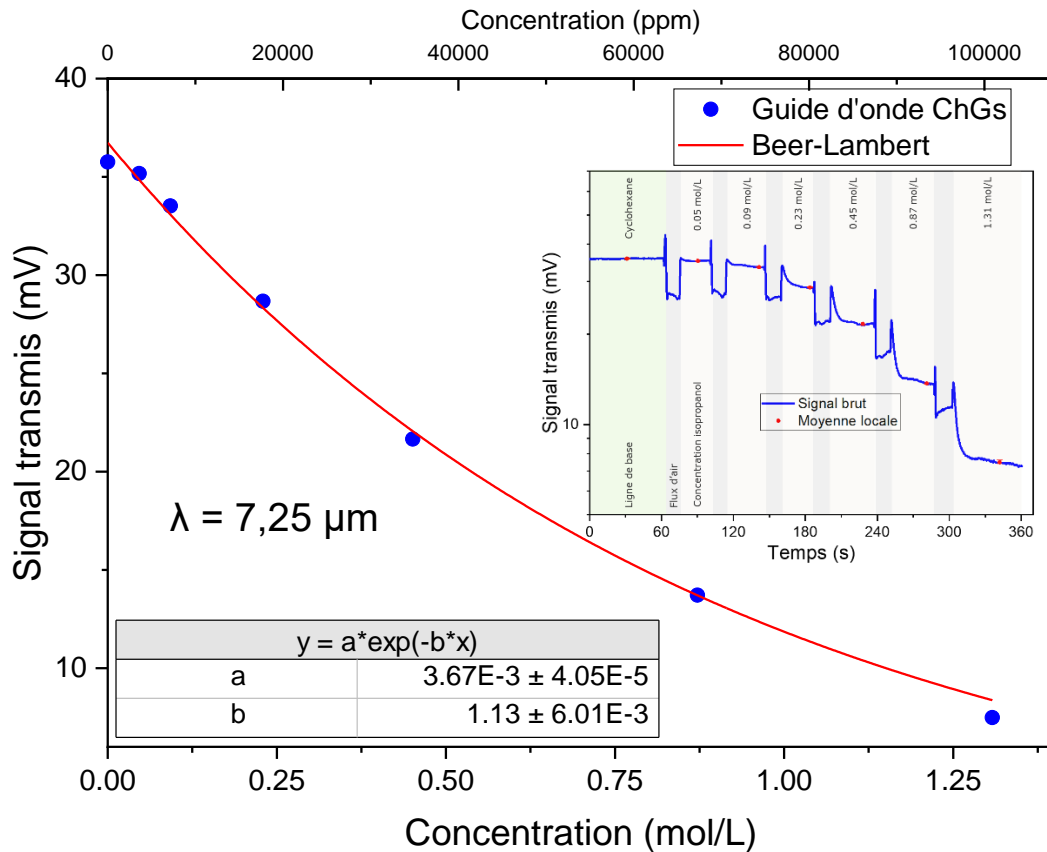


Fig. 5.49 : Amplitude du signal en fonction de la concentration de l'isopropanol dilué dans du cyclohexane pour une longueur d'onde fixée à  $\lambda = 7,25 \mu\text{m}$  avec une longueur d'interaction  $L = 5,8 \text{ mm}$ .

La bonne transparence du cyclohexane dans la gamme de longueurs d'onde de travail nous a permis d'atteindre une  $LoD$  de 440 ppm ( $5650 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ) pour l'isopropanol à  $\lambda = 7,25 \mu\text{m}$  contre 1550 ppm dans l'acétonitrile à  $7,46 \mu\text{m}$ . Le *tableau 5.12* compare les caractéristiques de transduction de la plateforme ChGs avec la littérature. Il a été rapporté dans la littérature une détection de l'isopropanol dans l'acétone à une concentration de 5 % de volume avec un guide d'onde en germanium déposé sur du SiN à  $\lambda = 3,73 \mu\text{m}$ , avec des pertes de propagation de 7,86 dB/cm [150]. Cependant, la concentration élevée dans cette référence peut s'expliquer par la faible absorption de l'isopropanol à  $\lambda = 3,73 \mu\text{m}$ , comparée à  $\lambda = 7,25 \mu\text{m}$ . Bien que la  $FoM$  obtenue pour ce transducteur soit la plus élevée du *tableau 5.12*. Une autre étude avait rapporté un guide d'onde en diamant avec des pertes de 5 dB/cm à  $\lambda = 7,215 \mu\text{m}$ , utilisé pour la détection de l'isopropanol avec une  $LoD$  de 650 ppm [186]. La  $LoD$  obtenue avec la transduction de l'isopropanol dans le cyclohexane à l'aide de notre plateforme ChGs est proche de la valeur limite d'exposition professionnelle ( $VLEP$ ) pour l'isopropanol en France qui est fixée à 400 ppm. D'autres études avaient rapporté des résultats sur d'autres liquides, tels que le toluène, qui a été détecté à  $\lambda = 6,68 \mu\text{m}$  avec une  $LoD$  de 7 ppm, en utilisant un guide d'onde Ge déposé sur Si avec des pertes de propagation de 5 dB/cm [195]. La faible  $FoM$  associée indique que cette performance est atteinte grâce à la stabilité de la source laser et du détecteur utilisés. Une plateforme similaire en GOS avec des pertes de 1 dB/cm a été utilisée pour la détection de l'ammoniac avec une  $LoD$  de 0,4 ppm à  $\lambda = 9,54 \mu\text{m}$  [194]. La  $FoM$  calculée pour ce transducteur est la même que pour notre transducteur utilisé pour la détection de l'acétonitrile à  $\lambda = 4,44 \mu\text{m}$  avec lequel on a obtenu une  $LoD$  de 610 ppm. Encore une fois, la stabilité du laser et du détecteur peut expliquer cette différence.

Molécules	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	Structure	Longueur d'interaction (cm)	Pertes (dB/cm)	$\Gamma$ (%)	LoD (ppm)	FoM (cm)	Réf
IPA	3,73	ChGs	0,402	7,86	12,8	50000	0,07	[150]
IPA	7,215	Diamant	0,5	5	-	650	-	[186]
IPA	7,25	ChGs	0,58	7,7	6,5	440	0,04	Ce travail
Toluene	6,68	GOS	0,16	5	1,1	7	0,01	[195]
NH <sub>3</sub>	9,54	GOS	0,052	1	1,2	0,4	0,05	[194]
Acétonitrile	4,44	ChGs	0,78	5,4	6,5	610	0,05	Ce travail

Tab. 5.12 Comparaison des performances de transduction de la plateforme ChGs avec littérature pour la détection de molécules en phase liquide

## 5.5.3 Milieu complexe

### 5.5.3.1 Discernement de deux molécules isomères

Les techniques de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse (*LC-MS*), comme son nom l'indique, permettent de séparer les mélanges de molécules. Mais cette technique trouve des difficultés quand il s'agit d'isomères [342]. Les isomères sont des composés chimiques ayant la même formule brute, ce qui signifie que leur composition moléculaire est identique, impliquant la même masse. Leur différence réside dans la formule topologique présentant des agencements atomiques distincts. La spectroscopie IR peut distinguer deux isomères car leurs bandes d'absorption présentent des positions de pics différentes. Nous avons mesuré les spectres de transmittance de deux isomères : 1-propanol et 2-propanol (isopropanol) dilués à 10% dans du cyclohexane, en utilisant la plateforme optique intégrée en ChGs. Les figures 5.50a et b montrent l'empreinte spectrale de chaque molécule sur une plage de longueurs d'onde de  $\lambda = 7,0$  à  $7,7 \mu\text{m}$ . On retrouve des signatures spectrales similaires à celles des bases de données.

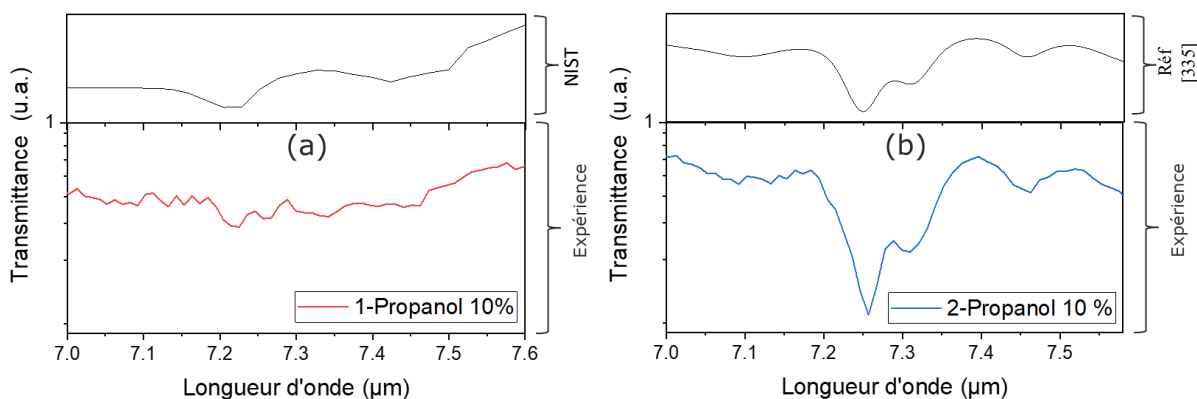


Fig. 5.50 : Spectres de transmission des alcools propyliques a) 1-propanol b) 2-propanol dilués dans du cyclohexane à obtenus avec la plateforme ChGs

### 5.5.3.2 Déconvolution des spectres de mélanges de deux solutions

La transduction dans un environnement complexe en optique intégrée représente un défi, avec peu d'initiatives identifiées à notre connaissance. Dans un but de preuve de concept et de validation de notre capteur, nous avons exploré la déconvolution des spectres de mélanges de deux solutions distinctes. Pour commencer, nous avons préparé deux solutions de référence en diluant du 1-propanol et du 2-propanol dans de l'acétonitrile à 20%. Ensuite, à partir de ces solutions, nous avons réalisé des mélanges

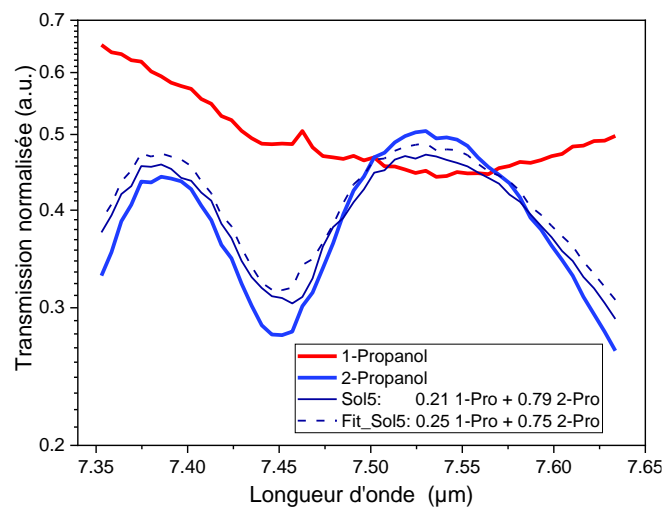


pour obtenir cinq solutions avec des concentrations différentes. À partir des spectres de ces cinq solutions et en utilisant à un traitement numérique standard avec la méthode des moindres carrés, une approximation des concentrations de deux solutions dans un mélange (1-propanol et 2-propanol) peut être obtenue à partir des empreintes spectrales des deux solutions originales. La *figure 5.51* illustre un la mesure obtenue avec une solution fille préparée en mélangeant les deux solutions mères, 1-propanol et de 2-propanol, avec des concentrations respectives de 21 % et 79 %.

Le programme numérique développé cherche les facteurs  $\alpha$  et  $\beta$  de telle sorte que l'absorption de la combinaison des deux solutions de référence avec ces facteurs soit la plus proche possible de l'absorption de la solution du mélange. Cela revient à minimiser la fonction suivante :

$$\text{fonction}(Abs_{mix}, Abs_{1pro}, Abs_{2pro}) = Abs_{mélange} - (\alpha Abs_{1pro} + \beta Abs_{2pro}) \quad (\text{Eq. 5.16})$$

Avec  $Abs_{mix}$  l'absorption de la solution mélange,  $Abs_{1pro}$  et  $Abs_{2pro}$  les absorptions des solutions de référence contenant respectivement 20 % de 1-propanol et 2-propanol dans l'acétonitrile.



**Fig. 5.51 :** Transmission normalisée du guide en ChGs en fonction de la longueur d'onde avec trois solutions différentes dans la cellule fluïdique : 1-propanol, 2-propanol (tous deux dilués à 20 % dans l'acétonitrile) et une solution obtenue en mélangeant les deux précédentes à des concentrations respectives de 21 % et 79 %.

Le *tableau 5.13* récapitule les concentrations expérimentales ainsi que celles estimées par le modèle numérique pour chaque solution étudiée. On constate une bonne approximation dans l'identification des concentrations, même avec un simple ajustement standard basé sur la méthode des moindres carrés, et ce, sans prendre en compte les erreurs de dosage potentielles associées à la préparation expérimentale des concentrations. Toutefois, il convient de noter qu'un traitement numérique plus sophistiqué pourrait affiner davantage les résultats. Ces conclusions mettent en lumière des pistes prometteuses quant à la compatibilité de la transduction en optique intégrée par onde évanescente avec un environnement complexe.

Solutions	Concentrations préparées		Concentrations estimées	
	1-Propanol (20%)	2-Propanol (20%)	1-Propanol (20%)	2-Propanol (20%)
Solution 1	0,833 ± 0,066	0,167 ± 0,066	0,758 ± 0,066	0,242 ± 0,066
Solution 2	0,667 ± 0,050	0,333 ± 0,050	0,602 ± 0,050	0,397 ± 0,050
Solution 3	0,500 ± 0,050	0,500 ± 0,050	0,476 ± 0,050	0,524 ± 0,050
Solution 4	0,417 ± 0,050	0,583 ± 0,050	0,422 ± 0,050	0,578 ± 0,050
Solution 5	0,208 ± 0,050	0,792 ± 0,050	0,253 ± 0,050	0,747 ± 0,050

**Tab. 5.13** Comparaison entre les concentrations expérimentales des solutions et celles estimées numériquement avec déconvolution. Les incertitudes des concentrations calculées avec une erreur de lecture de 0,05 ml pour des volumes de solution de 1,5 ml pour la solution 1 et 2 ml pour les autres solutions.

## 5.6 Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence les performances des deux plateformes ChGs et SiP en termes de transduction en optique intégrée dans le moyen infrarouge. D'abord, une partie microfluidique est développée et validée afin de contrôler l'interaction lumière-matière. Ensuite, les molécules cibles ont été identifiées en amont et regroupées en deux catégories selon leurs pics d'absorption : un groupe présentant une plage de longueur d'onde autour de 4  $\mu\text{m}$ , et un second groupe autour de 7  $\mu\text{m}$ . Le choix du solvant pour la préparation des solutions dépend de sa transparence dans la plage de longueurs d'onde de travail afin d'éviter toute absorption supplémentaire dans le milieu et s'assurer de la fiabilité et la précision des mesures de transduction.

Par la suite, des mesures de transduction sont effectuées. Le dioxyde de carbone est utilisé pour démontrer la transduction en phase gazeuse, tandis que l'acétonitrile, l'éthanol, l'isopropanol et l'acide acétique sont utilisés pour la phase liquide. Ces mesures sont réalisées soit par balayages en longueur d'onde, permettant d'observer l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la concentration des molécules sondées, soit de manière statique en fixant la longueur d'onde correspondant à un pic d'absorption de l'analyte en fonction de la concentration.

Plusieurs spectres de transmission et d'absorption ont été obtenus et comparés à ceux des bases de données telles que HITRAN et NIST. Des mesures à longueur d'onde fixe ont permis d'extraire des constantes relatives aux analytes, telles que le coefficient d'absorption, ainsi que celles relatives au guide d'onde, comme le facteur de confinement externe et la sensibilité. Les limites de détection ont également été calculées à partir des mesures réalisées.

L'extraction des concentrations de mélanges de deux solutions en déconvoluant les spectres mesurés a été effectuée avec de bonnes approximations, validant les capacités de transduction dans des milieux complexes. Enfin, nous avons observé expérimentalement l'exaltation du facteur de confinement externe lors de la transduction du  $\text{CO}_2$ , dépassant celui de l'espace libre d'un facteur de 2,87 en utilisant la détection de volume avec la plateforme en SiP.



---

## Conclusion générale

La plage de longueurs d'onde du moyen infrarouge (2-20  $\mu\text{m}$ ) offre un énorme potentiel pour la détection de molécules, ce qui est crucial dans divers domaines. Bien que certains dispositifs existent déjà, leur déploiement sur site est limité par leur encombrement et leur coût élevé. L'utilisation de circuits optiques intégrés pour fabriquer des capteurs compacts est donc pertinente pour permettre des mesures in situ, précises, avec une bonne sensibilité et une haute résolution. Cependant, ces circuits doivent être fabriqués à partir de matériaux transparents dans le moyen infrarouge. La plateforme en verres de chalcogénure présentée dans ce manuscrit offre un potentiel important pour la conception de ces circuits grâce notamment à une large gamme de transparence. Pour accroître la sensibilité et optimiser l'interaction entre le mode optique et les analytes, la plateforme en silicium poreux a été déployée pour réaliser des détections de volume.

Un travail de technologie en salle blanche a été mené pour fabriquer les structures guidantes. De plus, un effort important d'instrumentation a été mené autour d'un banc dédié aux caractérisations de ces circuits dans le MIR et mis en place dans le cadre de ce travail doctoral. Le choix des molécules cibles s'est effectué en lien avec les projets de recherche actuels de l'équipe et selon la gamme de longueur d'onde couverte par la source laser à notre disposition. Les dimensions des structures guidantes ont été choisies pour optimiser le confinement de la lumière et réduire les pertes de couplage. Une large gamme de transparence est mesurée, allant de  $\lambda = 4$  à  $8,9 \mu\text{m}$  avec la plateforme en ChGs. Les pertes de propagation ont été évaluées entre 5 et 7 dB/cm dans la plage de  $4$  à  $4,3 \mu\text{m}$ , et de  $7,69$  à  $8,05 \mu\text{m}$ . Une valeur minimale de pertes de  $2,4 \text{ dB/cm}$  a été relevée à  $\lambda = 7,59 \mu\text{m}$ . Cependant, en dehors de cette longueur d'onde, les niveaux de pertes de propagation restent élevés par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature. La fabrication des circuits en optique intégrée avec la plateforme en silicium poreux a également été présentée. Le facteur de confinement externe a été calculé numériquement pour les dimensions des guides d'onde fabriqués, avec des valeurs de 111 % et 112 % obtenues respectivement pour les modes TE et TM. Ces valeurs dépassent largement celles obtenues avec la plateforme ChGs qui sont inférieures à 9 %, démontrant ainsi la performance de l'interaction lumière-matière en volume grâce aux couches poreuses. Les valeurs de pertes relevées, autour de  $11 \text{ dB/cm}$  vers  $\lambda = 4,23 \mu\text{m}$ , sont également élevées par rapport à la littérature mais ce défaut est contrebalancé, pour les mesures de transduction, par la détection de volume autorisée par ce matériau qui permet d'augmenter significativement l'interaction lumière-matière entre le mode optique guidé et les molécules à détecter. L'augmentation des pertes de propagation dans les structures en SiP s'explique par la diffusion de volume et l'absorption des molécules présentes dans l'air ambiant comme la vapeur d'eau. L'évolution des pertes de propagation a également été étudiée en fonction du vieillissement des structures guidantes et de l'oxydation des couches poreuses avec différents niveaux de recuit. Cela met en évidence la nécessité de passivation des couches poreuses pour les stabiliser et rendre la détection sélective, grâce au greffage de molécules avec des fonctions spécifiques. Nous avons observé expérimentalement une augmentation considérable du facteur de confinement externe lors de la transduction du  $\text{CO}_2$  avec la plateforme en SiP, dépassant celui de l'espace libre d'un facteur 2,87. Ce résultat ouvre la voie à des études supplémentaires pour comprendre ce phénomène qui semble exalter l'interaction lumière-matière dans les couches poreuses.

L'ensemble des mesures réalisées durant ce travail doctoral valident le principe de transduction en optique intégrée, par onde évanescente pour la plateforme en ChGs et par détection de volume pour la plateforme en SiP. D'abord, une partie microfluidique a été développée et validée afin de contrôler l'interaction lumière-matière. Ensuite, les molécules cibles ont été identifiées en amont et regroupées en

deux catégories selon leurs pics d'absorption : un groupe présentant une plage de longueur d'onde autour de 4  $\mu\text{m}$ , et un second groupe autour de 7  $\mu\text{m}$ . Le choix du solvant pour la préparation des solutions dépend de sa transparence dans la plage de longueurs d'onde de travail afin d'éviter toute absorption supplémentaire dans le milieu et s'assurer de la fiabilité et la précision des mesures de transduction.

Par la suite, des mesures de transduction ont été effectuées. Le dioxyde de carbone a été utilisé pour démontrer la transduction en phase gazeuse, tandis que l'acétonitrile, l'éthanol, l'isopropanol et l'acide acétique ont été utilisés pour la phase liquide. Ces mesures ont été réalisées soit par balayage en longueur d'onde, permettant d'observer l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la concentration des molécules sondées, soit de manière statique en fixant la longueur d'onde correspondant à un pic d'absorption de l'analyte en fonction de la concentration. Plusieurs spectres de transmission et d'absorption ont été obtenus et comparés à ceux des bases de données telles que HITRAN et NIST. Des mesures à longueur d'onde fixe ont permis d'extraire des constantes relatives aux analytes, telles que le coefficient d'absorption molaire, ainsi que celles relatives au guide d'onde, comme le facteur de confinement externe et la sensibilité. Les limites de détection ont également été calculées à partir des mesures réalisées. Pour les tests de transduction en phase gazeuse, une limite de détection (*LoD*) de 1,7 %v de  $\text{CO}_2$  a été obtenue avec la plateforme en ChGs, contre 600 ppm avec la plateforme SiP. Cette performance a été atteinte grâce à la détection de volume. Toutefois, en raison d'une plage de transparence restreinte pour la plateforme SiP, qui ne dépassait pas 4,35  $\mu\text{m}$ , seule la plateforme ChGs a été utilisée pour les tests en phase liquide. Ainsi, une *LoD* de 650 ppm a été obtenue pour la détection de l'acétonitrile dans l'éthanol, 0,27 %w d'acide acétique, 0,1 %w d'éthanol et 0,16 %w d'isopropanol, tous dans l'acétonitrile comme solvant. Dans le cyclohexane, une *LoD* de 440 ppm a été obtenue pour l'isopropanol. Bien que le cyclohexane offre une large plage de transparence en tant que solvant, son utilisation est limitée car il endommage le circuit fluide.

Dans le but d'introduire la transduction dans les milieux complexes, l'extraction des concentrations de mélanges de deux solutions en déconvoluant les spectres mesurés a été effectuée avec de bonnes approximations. Ces résultats valident les capacités de transduction des plateformes développées dans des milieux complexes. Un savoir-faire plus poussé dans le domaine du traitement du signal pourra améliorer encore davantage l'analyse et ainsi les performances de transduction dans ces milieux à plusieurs analytes.

L'ensemble des résultats présentés constituent des preuves de concept pour la mise en forme d'un capteur en optique intégrée. L'une des perspectives les plus importantes consiste à intégrer le transducteur développé ici avec une source laser et un détecteur tous deux compacts, afin de créer un dispositif destiné à la détection sur site. C'est l'objectif du projet européen IBAIA, dans lequel notre unité de recherche collabore avec plusieurs autres équipes pour développer un capteur fonctionnalisé de manière optimale. Ce capteur sera conçu pour détecter les microplastiques, les composés organiques, les sels nutritifs et les métaux lourds dans les milieux aquatiques. Nos tests de transduction en phase liquide ont démontré qu'un capteur en optique intégrée pourra être utilisé pour la détection dans des milieux aquatiques. Cependant il faudrait s'affranchir de l'absorption de l'eau qui empêchera de sonder correctement les analytes visés. Pour cela, un travail technologique est en cours de réalisation chez nos partenaires de l'ISCR pour étudier le dépôt des polymères sur les structures guidantes. Cela permettra de mieux contrôler l'interaction lumière-matière et apporter une sélectivité de l'absorption vis-à-vis de l'eau.

Avant d'atteindre l'étape d'intégration et d'assemblage, des améliorations sont nécessaires pour augmenter les performances des transducteurs. Pour la plateforme en ChGs, une piste d'amélioration consiste à minimiser les pertes de propagation en optimisant les procédures de gravure en salle blanche afin de réduire les rugosités de surface et d'éliminer les résidus fluorés. Cette réduction des pertes permettrait d'optimiser la sensibilité du transducteur et ainsi de diminuer la limite de détection. Pour la plateforme en SiP, nous avons observé que la plage de transparence est limitée par l'oxydation des

couches poreuses. Il serait donc intéressant de fonctionnaliser et d'encapsuler les structures guidantes en SiP avec un gaz neutre pour éviter l'oxydation native. La performance de la détection en volume laisse envisager l'exploration d'autres plateformes, telle que le germanium poreux, qui possède une plage de transparence plus étendue que celle du silicium et des paramètres optiques offrant un meilleur confinement de la lumière.

Un capteur en optique intégrée fonctionnel dans le moyen infrarouge présente des avantages pour plusieurs domaines d'application. Dans le domaine aérospatial, par exemple, chaque gramme économisé dans la masse d'un appareil se traduit par une précieuse réduction de la consommation d'énergie et contribue à la longévité des mécanismes de manipulation et de déplacement sur un rover. En plus de sa compacité, le coût de fabrication d'un tel capteur est largement inférieur à celui d'un appareil de mesure de laboratoire.

---

## Bibliographie

- [1] W. Herschel, « XIV. Experiments on the refrangibility of the invisible rays of the sun », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 90, p. 284-292, janv. 1800, doi: 10.1098/rstl.1800.0015.
- [2] W. Herschel, « Experiments on the Solar, and on the Terrestrial Rays that Occasion Heat; With a Comparative View of the Laws to Which Light and Heat, or Rather the Rays Which Occasion Them, are Subject, in Order to Determine Whether They are the Same, or Different. Part I. By William Herschel, LL. D. F. R. S. », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 90, p. 293-326, 1800.
- [3] O. H. Wheeler, « Near Infrared Spectra Of Organic Compounds », *Chem. Rev.*, vol. 59, n° 4, p. 629-666, août 1959, doi: 10.1021/cr50028a004.
- [4] W. Abney et E. R. Festing, « Near Infrared Spectral of Organic Liquids », *Philos Trans R Soc*, vol. 172, p. 887, 1881.
- [5] « DIGILAB INC », *Anal. Chem.*, vol. 42, n° 6, p. 76A-76A, mai 1970, doi: 10.1021/ac60288a768.
- [6] P. R. Griffiths, « Interferometry in the Seventies », p. 7.
- [7] P. R. Griffiths, « The Early Days of Commercial FT-IR Spectrometry: A Personal Perspective », *Appl. Spectrosc.*, vol. 71, n° 3, p. 329-340, mars 2017, doi: 10.1177/0003702816683529.
- [8] M. R. Derrick, D. Stulik, et J. M. Landry, *Infrared spectroscopy in conservation science. in Scientific tools for conservation*. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 1999.
- [9] Nathalie Picqué et Theodor W. Hänsch, « Mid-IR Spectroscopic Sensing », *Opt. Photonics News*, vol. 30, n° 6, p. 26-33, juin 2019, doi: 10.1364/OPN.30.6.000026.
- [10] « Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics », *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.*, vol. 106, p. 45-66, avr. 2015, doi: 10.1016/j.sab.2015.01.010.
- [11] D. D. Lee, F. A. Bendana, S. A. Schumaker, et R. M. Spearrin, « Wavelength modulation spectroscopy near 5  $\mu\text{m}$  for carbon monoxide sensing in a high-pressure kerosene-fueled liquid rocket combustor », *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 124, p. 77, mai 2018, doi: 10.1007/s00340-018-6945-6.
- [12] Y. Huang, J. Chapman, Y. Deng, et D. Cozzolino, « Rapid measurement of microplastic contamination in chicken meat by mid infrared spectroscopy and chemometrics: A feasibility study », *Food Control*, vol. 113, p. 107187, juill. 2020, doi: 10.1016/j.foodcont.2020.107187.
- [13] K. B. Beć, J. Grabska, et C. W. Huck, « Biomolecular and bioanalytical applications of infrared spectroscopy – A review », *Anal. Chim. Acta*, vol. 1133, p. 150-177, oct. 2020, doi: 10.1016/j.aca.2020.04.015.
- [14] K. Scholle, S. Lamrini, P. Koopmann, et P. Fuhrberg, « 2  $\mu\text{m}$  Laser Sources and Their Possible Applications », in *Frontiers in Guided Wave Optics and Optoelectronics*, B. Pal, Éd., InTech, 2010. doi: 10.5772/39538.
- [15] A. Werth, S. Liakat, A. Dong, C. M. Woods, et C. F. Gmachl, « Implementation of an integrating sphere for the enhancement of noninvasive glucose detection using quantum cascade laser spectroscopy », *Appl. Phys. B*, vol. 124, n° 5, p. 75, mai 2018, doi: 10.1007/s00340-018-6946-5.
- [16] A. Baptista, M. Pedrosa, F. Curate, M. T. Ferreira, et M. P. M. Marques, « Estimation of the post-mortem interval in human bones by infrared spectroscopy », *Int. J. Legal Med.*, vol. 136, n° 1, p. 309-317, janv. 2022, doi: 10.1007/s00414-021-02641-9.
- [17] M. A. Pleitez, T. Lieblein, A. Bauer, O. Hertzberg, H. von Lilienfeld-Toal, et W. Mäntele, « In Vivo Noninvasive Monitoring of Glucose Concentration in Human Epidermis by Mid-Infrared Pulsed Photoacoustic Spectroscopy », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 2, p. 1013-1020, janv. 2013, doi: 10.1021/ac302841f.
- [18] H. Guo, G. Liu, et Y. Ding, « Moon-based Earth observation: scientific concept and potential applications », *Int. J. Digit. Earth*, vol. 11, n° 6, p. 546-557, juin 2018, doi: 10.1080/17538947.2017.1356879.
- [19] D. Anding et R. Kauth, « Estimation of Sea Surface Temperature from Space », *Remote Sens. Environ.*, p. 4, 1970.
- [20] C. R. Webster et al., « Isotope ratios of H, C, and O in CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O of the martian atmosphere », *Science*, vol. 341, n° 6143, p. 260-263, juill. 2013, doi: 10.1126/science.1237961.
- [21] A. D. Watt, « Placing atmospheric CO<sub>2</sub> in perspective », *IEEE Spectr.*, vol. 8, n° 11, p. 59-72, nov. 1971, doi: 10.1109/MSPEC.1971.5217849.
- [22] R. C. Thompson et al., « Lost at Sea: Where Is All the Plastic? », *Science*, vol. 304, n° 5672, p. 838-838, mai 2004, doi: 10.1126/science.1094559.

- [23] L. C. Pacheco-Londoño, J. R. Castro-Suarez, N. J. Galán-Freyte, A. M. Figueroa-Navedo, J. L. Ruiz-Caballero, et R. I.-C. and S. P. Hernández-Rivera, *Mid-Infrared Laser Spectroscopy Applications I: Detection of Traces of High Explosives on Reflective and Matte Substrates*. IntechOpen, 2018. doi: 10.5772/intechopen.81923.
- [24] J. R. Castro-Suarez, W. Ortiz-Rivera, N. Galan-Freyte, A. Figueroa-Navedo, et L. C. P.-L. and S. P. Hernández-Rivera, *Multivariate Analysis in Vibrational Spectroscopy of Highly Energetic Materials and Chemical Warfare Agents Simulants*. IntechOpen, 2013. doi: 10.5772/54104.
- [25] B. Aernouts et al., « Mid-infrared spectroscopic analysis of raw milk to predict the blood nonesterified fatty acid concentrations in dairy cows », *J. Dairy Sci.*, vol. 103, n° 7, p. 6422-6438, juill. 2020, doi: 10.3168/jds.2019-17952.
- [26] J. Hruzikova, D. Milde, P. Krajancova, et V. Ranc, « Discrimination of Cheese Products for Authenticity Control by Infrared Spectroscopy », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 60, n° 7, p. 1845-1849, févr. 2012, doi: 10.1021/jf204267d.
- [27] M. Arslan et al., « Recent trends in quality control, discrimination and authentication of alcoholic beverages using nondestructive instrumental techniques », *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 107, p. 80-113, janv. 2021, doi: 10.1016/j.tifs.2020.11.021.
- [28] F. Baldini et North Atlantic Treaty Organization, Éd., *Optical chemical sensors*. in NATO science series, no. vol. 224. Dordrecht: Springer, 2006.
- [29] M. P. Fuller et P. R. Griffiths, « Diffuse reflectance measurements by infrared Fourier transform spectrometry », *Anal. Chem.*, vol. 50, n° 13, p. 1906-1910, nov. 1978, doi: 10.1021/ac50035a045.
- [30] G. P. Anderson, « EVANESCENT WAVE FIBER OPTIC BIOSENSORS », p. 56.
- [31] J. S. Kee, D. P. Poenar, L. Yobas, et Y. Chen, « EVANESCENT FIELD ABSORPTION SPECTROSCOPY ON POLY(DIMETHYLSILOXANE) SINGLE-MODE RIB WAVEGUIDE INTEGRATED WITH MICROFLUIDIC SYSTEM », p. 3.
- [32] I. E. Gordon et al., « The HITRAN2016 molecular spectroscopic database », *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 203, p. 3-69, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
- [33] J. Pan, T.-G. Cha, H. Chen, et J. H. Choi, « Carbon nanotube-based optical platforms for biomolecular detection », in *Carbon Nanotubes and Graphene for Photonic Applications*, Elsevier, 2013, p. 270-303e. doi: 10.1533/9780857098627.3.270.
- [34] X. Wang, J. Antoszewski, G. Putrino, W. Lei, L. Faraone, et B. Mizaikoff, « Mercury–Cadmium–Telluride Waveguides – A Novel Strategy for On-Chip Mid-Infrared Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 22, p. 10648-10652, nov. 2013, doi: 10.1021/ac4025544.
- [35] J. Haus, *Optical Sensors: Basics and Applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- [36] S.-S. Kim, C. Young, et B. Mizaikoff, « Miniaturized mid-infrared sensor technologies », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 390, n° 1, p. 231-237, janv. 2008, doi: 10.1007/s00216-007-1673-5.
- [37] S. Balslev et al., « Lab-on-a-chip with integrated optical transducers », *Lab. Chip*, vol. 6, n° 2, p. 213-217, janv. 2006, doi: 10.1039/B512546D.
- [38] P. Sengupta, K. Khanra, A. R. Chowdhury, et P. Datta, « Lab-on-a-chip sensing devices for biomedical applications », in *Bioelectronics and Medical Devices*, Elsevier, 2019, p. 47-95. doi: 10.1016/B978-0-08-102420-1.00004-2.
- [39] U. M. Gür et al., « Design and fabrication of ridge waveguide-based nanobeam cavities for on-chip single-photon sources », *Opt. Express*, vol. 30, n° 7, p. 11973-11985, mars 2022, doi: 10.1364/OE.453164.
- [40] R. Sharma, S. Kaur, P. Chauhan, et A. Kumar, « Computational design & analysis of GeSe<sub>2</sub>-As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-PbSe based rib waveguide for mid-infrared supercontinuum generation », *Optik*, vol. 220, p. 165032, oct. 2020, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165032.
- [41] R. Marchetti et al., « Group-velocity dispersion in SOI-based channel waveguides with reduced-height », *Opt. Express*, vol. 25, n° 9, p. 9761-9767, mai 2017, doi: 10.1364/OE.25.009761.
- [42] X. Wang et al., « Diamonds Are a Spectroscopist's Best Friend: Thin-Film Diamond Mid-Infrared Waveguides for Advanced Chemical Sensors/Biosensors », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 16, p. 8136-8141, août 2014, doi: 10.1021/ac5011475.
- [43] Y. Ishizaka, S. Makino, T. Fujisawa, et K. Saitoh, « A Metal-Assisted Silicon Slot Waveguide for Highly Sensitive Gas Detection », *IEEE Photonics J.*, vol. 9, n° 1, p. 1-9, févr. 2017, doi: 10.1109/JPHOT.2016.2630308.
- [44] A. Sánchez-Postigo et al., « Mid-infrared suspended waveguide platform and building blocks », *IET Optoelectron.*, vol. 13, n° 2, p. 55-61, 2019, doi: 10.1049/iet-opt.2018.5067.



- [45] V. Singh et al., « Mid-infrared materials and devices on a Si platform for optical sensing », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, n° 1, p. 014603, févr. 2014, doi: 10.1088/1468-6996/15/1/014603.
- [46] R. Soref et J. Lorenzo, « All-silicon active and passive guided-wave components for  $\lambda = 1.3$  and  $1.6 \mu\text{m}$  », *IEEE J. Quantum Electron.*, vol. 22, n° 6, p. 873-879, juin 1986, doi: 10.1109/JQE.1986.1073057.
- [47] R. A. Soref et B. R. Bennett, « Kramers-Kronig Analysis Of Electro-Optical Switching In Silicon », in *Integrated Optical Circuit Engineering IV*, SPIE, mars 1987, p. 32-37. doi: 10.1117/12.937193.
- [48] E. Cortesi, F. Namavar, et R. A. Soref, « Novel silicon-on-insulator structures for silicon waveguides », in *IEEE SOS/SOI Technology Conference*, Stateline, NV, USA: IEEE, 1989, p. 109. doi: 10.1109/SOI.1989.69790.
- [49] G. T. Reed et al., « Issues Associated With Polarization Independence in Silicon Photonics », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 12, n° 6, p. 1335-1344, nov. 2006, doi: 10.1109/JSTQE.2006.883136.
- [50] M. Hass et B. Bendow, « Residual absorption in infrared materials », *Appl. Opt.*, vol. 16, n° 11, p. 2882, nov. 1977, doi: 10.1364/AO.16.002882.
- [51] Q. Du et al., « Low-loss photonic device in Ge-Sb-S chalcogenide glass », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 13, p. 3090, juill. 2016, doi: 10.1364/OL.41.003090.
- [52] T. Han, S. Madden, D. Bulla, et B. Luther-Davies, « Low loss Chalcogenide glass waveguides by thermal nano-imprint lithography », *Opt. Express*, vol. 18, n° 18, p. 19286-19291, août 2010, doi: 10.1364/OE.18.019286.
- [53] K. K. Lee, D. R. Lim, L. C. Kimerling, J. Shin, et F. Cerrina, « Fabrication of ultralow-loss Si/SiO<sub>2</sub> waveguides by roughness reduction », *Opt. Lett.*, vol. 26, n° 23, p. 1888-1890, déc. 2001, doi: 10.1364/OL.26.001888.
- [54] S. Zhu et al., « Aluminum Nitride Ultralow Loss Waveguides and Push-Pull Electro-Optic Modulators for Near Infrared and Visible Integrated Photonics », in *2019 Optical Fiber Communications Conference and Exhibition (OFC)*, mars 2019, p. 1-3. Consulté le: 12 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8696788>
- [55] K. Liu et al., « Ultralow 0.034 dB/m loss wafer-scale integrated photonics realizing 720 million Q and 380  $\mu\text{W}$  threshold Brillouin lasing », *Opt. Lett.*, vol. 47, n° 7, p. 1855-1858, avr. 2022, doi: 10.1364/OL.454392.
- [56] J. Soler Penades, A. Khokhar, M. Nedeljkovic, et G. Mashanovich, « Low-loss Mid-infrared SOI slot waveguides », *Photonics Technol. Lett. IEEE*, vol. 27, p. 1197-1199, juin 2015, doi: 10.1109/LPT.2015.2414791.
- [57] U. Younis et al., « Towards low-loss waveguides in SOI and Ge-on-SOI for mid-IR sensing », *J. Phys. Commun.*, vol. 2, n° 4, p. 045029, avr. 2018, doi: 10.1088/2399-6528/aaba24.
- [58] A. Della Torre et al., « Mid-infrared supercontinuum generation in a low-loss germanium-on-silicon waveguide », *APL Photonics*, vol. 6, n° 1, p. 016102, janv. 2021, doi: 10.1063/5.0033070.
- [59] J. M. Ramirez et al., « Low-loss Ge-rich Si<sub>0.2</sub>Ge<sub>0.8</sub> waveguides for mid-infrared photonics », *Opt. Lett.*, vol. 42, n° 1, p. 105, janv. 2017, doi: 10.1364/OL.42.000105.
- [60] F. Li et al., « Low propagation loss silicon-on-sapphire waveguides for the mid-infrared », *Opt. Express*, vol. 19, n° 16, p. 15212, août 2011, doi: 10.1364/OE.19.015212.
- [61] N. Hô et al., « Single-mode low-loss chalcogenide glass waveguides for the mid-infrared », *Opt. Lett.*, vol. 31, n° 12, p. 1860, juin 2006, doi: 10.1364/OL.31.001860.
- [62] P. Ma et al., « Low-loss chalcogenide waveguides for chemical sensing in the mid-infrared », *Opt. Express*, vol. 21, n° 24, p. 29927-29937, déc. 2013, doi: 10.1364/OE.21.029927.
- [63] Y. Huang, S. K. Kalyoncu, Q. Zhao, R. Torun, et O. Boyraz, « Silicon-on-sapphire waveguides design for mid-IR evanescent field absorption gas sensors », *Opt. Commun.*, vol. 313, p. 186-194, févr. 2014, doi: 10.1016/j.optcom.2013.10.022.
- [64] T. D. Visser, B. Demeulenaere, J. Haes, D. Lenstra, R. Baets, et H. Blok, « Confinement and modal gain in dielectric waveguides », *J. Light. Technol.*, vol. 14, n° 5, p. 885-887, mai 1996, doi: 10.1109/50.495172.
- [65] C. Ranacher et al., « Characterization of Evanescent Field Gas Sensor Structures Based on Silicon Photonics », *IEEE Photonics J.*, vol. 10, n° 5, p. 1-14, oct. 2018, doi: 10.1109/JPHOT.2018.2866628.
- [66] M. Pi et al., « Design of a mid-infrared suspended chalcogenide/silica-on-silicon slot-waveguide spectroscopic gas sensor with enhanced light-gas interaction effect », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 297, p. 126732, oct. 2019, doi: 10.1016/j.snb.2019.126732.

- [67] F. Waidhas et al., « Secondary Alcohols as Rechargeable Electrofuels: Electrooxidation of 2-Propanol at Pt Electrodes », *Opt. Express*, vol. 29, n° 7, p. 9723, mars 2021, doi: 10.1364/OE.415825.
- [68] C. Consani, F. Dubois, et G. Auböck, « Figures of merit for mid-IR evanescent-wave absorption sensors and their simulation by FEM methods », *Opt. Express*, vol. 29, n° 7, p. 9723-9736, mars 2021, doi: 10.1364/OE.415825.
- [69] C. Consani, F. Dubois, et G. Auböck, « Figures of merit for mid-IR evanescent-wave absorption sensors and their simulation by FEM methods », *Opt. Express*, vol. 29, n° 7, p. 9723-9736, mars 2021, doi: 10.1364/OE.415825.
- [70] M. Vlk et al., « Extraordinary evanescent field confinement waveguide sensor for mid-infrared trace gas spectroscopy », *Light Sci. Appl.*, vol. 10, n° 1, Art. n° 1, janv. 2021, doi: 10.1038/s41377-021-00470-4.
- [71] M. Pi et al., « Theoretical and experimental investigation of on-chip mid-infrared chalcogenide waveguide CH<sub>4</sub> sensor based on wavelength modulation spectroscopy », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 362, p. 131782, juill. 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.131782.
- [72] J. T. Robinson, K. Preston, O. Painter, et M. Lipson, « First-principle derivation of gain in high-index-contrast waveguides », *Opt. Express*, vol. 16, n° 21, p. 16659-16669, oct. 2008, doi: 10.1364/OE.16.016659.
- [73] S. N. Khonina, N. L. Kazanskiy, et M. A. Butt, « Evanescent Field Ratio Enhancement of a Modified Ridge Waveguide Structure for Methane Gas Sensing Application », *IEEE Sens. J.*, vol. 20, n° 15, p. 8469-8476, août 2020, doi: 10.1109/JSEN.2020.2985840.
- [74] K. M. Yoo, J. Midkiff, A. Rostamian, C. Chung, H. Dalir, et R. T. Chen, « InGaAs Membrane Waveguide: A Promising Platform for Monolithic Integrated Mid-Infrared Optical Gas Sensor », *ACS Sens.*, vol. 5, n° 3, p. 861-869, mars 2020, doi: 10.1021/acssensors.0c00180.
- [75] F. Ottonello-Briano, C. Errando-Herranz, H. Rödjegård, H. Martin, H. Sohlström, et K. B. Gylfason, « Carbon dioxide absorption spectroscopy with a mid-infrared silicon photonic waveguide », *Opt. Lett.*, vol. 45, n° 1, p. 109-112, janv. 2020, doi: 10.1364/OL.45.000109.
- [76] J. Lim, J. Shim, D.-M. Geum, et S. Kim, « Experimental Demonstration of Germanium-on-Silicon Slot Waveguides at Mid-Infrared Wavelength », *IEEE Photonics J.*, vol. 14, n° 3, p. 1-9, juin 2022, doi: 10.1109/JPHOT.2022.3167695.
- [77] G. Rong, J. J. Saarinen, J. E. Sipe, et S. M. Weiss, « High Sensitivity Sensor Based on Porous Silicon Waveguide », *MRS Proc.*, vol. 934, p. 0934-110-04, 2006, doi: 10.1557/PROC-0934-110-04.
- [78] X. Wei, C. Kang, G. Rong, S. T. Retterer, et S. M. Weiss, « Porous silicon waveguide with integrated grating coupler for DNA sensing », présenté à BiOS, P. M. Fauchet, Éd., San Francisco, California, févr. 2009, p. 71670C. doi: 10.1117/12.809239.
- [79] J. Charrier, Y. Dumeige, P. Pirasteh, et M. Gadonna, « Effect of interface roughness and polarisation on the optical losses of porous silicon-based waveguides », *Micro Nano Lett.*, vol. 7, p. 275, mars 2012, doi: 10.1049/mnl.2012.0027.
- [80] M. Sieger et al., « On-Chip Integrated Mid-Infrared GaAs/AlGaAs Mach-Zehnder Interferometer », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 6, p. 3050-3052, mars 2013, doi: 10.1021/ac302551s.
- [81] J. Haas et B. Mizaikoff, « Advances in Mid-Infrared Spectroscopy for Chemical Analysis », *Annu. Rev. Anal. Chem.*, vol. 9, n° 1, p. 45-68, juin 2016, doi: 10.1146/annurev-anchem-071015-041507.
- [82] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, C. Sirtori, A. L. Hutchinson, et A. Y. Cho, « Quantum Cascade Laser », *Science*, vol. 264, n° 5158, p. 553-556, avr. 1994, doi: 10.1126/science.264.5158.553.
- [83] H. Lin et al., « Mid-infrared integrated photonics on silicon: a perspective », *Nanophotonics*, vol. 7, n° 2, p. 393-420, déc. 2017, doi: 10.1515/nanoph-2017-0085.
- [84] M. Razeghi, W. Zhou, S. Slivken, Q.-Y. Lu, D. Wu, et R. McClintock, « Recent progress of quantum cascade laser research from 3 to 12  $\mu\text{m}$  at the Center for Quantum Devices », *Appl. Opt.*, vol. 56, n° 31, p. H30-H44, nov. 2017, doi: 10.1364/AO.56.000H30.
- [85] A. Spott et al., « Quantum cascade laser on silicon », *Optica*, vol. 3, n° 5, p. 545-551, mai 2016, doi: 10.1364/OPTICA.3.000545.
- [86] G. K. Veerabathran, S. Sprengel, A. Andrejew, et M.-C. Amann, « Room-temperature vertical-cavity surface-emitting lasers at 4  $\mu\text{m}$  with GaSb-based type-II quantum wells », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 110, n° 7, p. 071104, févr. 2017, doi: 10.1063/1.4975813.
- [87] R. Wang et al., « Widely Tunable III-V/Silicon Lasers for Spectroscopy in the Short-Wave Infrared », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 25, n° 6, p. 1-12, nov. 2019, doi: 10.1109/JSTQE.2019.2924109.

- [88] G. K. Veerabathran, S. Sprengel, A. Andrejew, et M.-C. Amann, « GaSb-based electrically-pumped vertical cavity surface emitting lasers for the 3–4  $\mu\text{m}$  wavelength range », in *2017 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, mai 2017, p. 1-2.
- [89] F.-M. Cheng et al., « Stable single-mode operation of a distributed feedback quantum cascade laser integrated with a distributed Bragg reflector », *Photonics Res.*, vol. 5, n° 4, p. 320-323, août 2017, doi: 10.1364/PRJ.5.000320.
- [90] H. Wang et al., « Watt-level, high wall plug efficiency, continuous-wave room temperature quantum cascade laser emitting at 7.7  $\mu\text{m}$  », *Opt. Express*, vol. 28, n° 26, p. 40155-40163, déc. 2020, doi: 10.1364/OE.412943.
- [91] T. Fei et al., « High power  $\lambda$  8.5  $\mu\text{m}$  quantum cascade laser grown by MOCVD operating continuous-wave up to 408 K », *J. Semicond.*, vol. 42, n° 11, p. 112301, nov. 2021, doi: 10.1088/1674-4926/42/11/112301.
- [92] S. Niu et al., « 14  $\mu\text{m}$  quantum cascade lasers based on diagonal transition and nonresonant extraction », *Photonics Res.*, vol. 7, n° 11, p. 1244-1248, nov. 2019, doi: 10.1364/PRJ.7.001244.
- [93] F. Cheng et al., « Ultralow power consumption of a quantum cascade laser operating in continuous-wave mode at room temperature », *Opt. Express*, vol. 28, n° 24, p. 36497-36504, nov. 2020, doi: 10.1364/OE.405528.
- [94] R. Q. Yang et al., « InAs-Based Interband Cascade Lasers », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 25, n° 6, p. 1-8, nov. 2019, doi: 10.1109/JSTQE.2019.2916923.
- [95] D. A. Díaz-Thomas et al., « Interband cascade Lasers with AlGaAsSb cladding layers emitting at 3.3  $\mu\text{m}$  », *Opt. Express*, vol. 27, n° 22, p. 31425-31434, oct. 2019, doi: 10.1364/OE.27.031425.
- [96] B. Flament, « Conception, réalisation et caractérisation de photodétecteurs organiques pour le proche infrarouge », p. 143.
- [97] C. Downs et T. Vandervelde, « Progress in Infrared Photodetectors Since 2000 », *Sensors*, vol. 13, n° 4, p. 5054-5098, avr. 2013, doi: 10.3390/s130405054.
- [98] « Directive 2011\_65\_UE du parlement européen et du conseil du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques ».
- [99] D. Kwan, M. Kesaria, E. A. Anyebe, et D. Huffaker, « Recent trends in 8–14  $\mu\text{m}$  type-II superlattice infrared detectors », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 116, p. 103756, août 2021, doi: 10.1016/j.infrared.2021.103756.
- [100] « Hamamatsu infrared detectors », [En ligne]. Disponible sur: <https://www.hamamatsu.com/us/en/product/optical-sensors/infrared-detector.html>
- [101] J. Piotrowski et al., « Uncooled long wave infrared photodetectors with optimized spectral response at selected spectral ranges », présenté à *Defense and Security*, B. F. Andresen et G. F. Fulop, Éd., Orlando, Florida, USA, mai 2005, p. 616. doi: 10.1117/12.606244.
- [102] A. Piotrowski et J. Piotrowski, « Uncooled Infrared Detectors in Poland, History and Recent Progress », *Procedia Eng.*, vol. 47, p. 1506-1512, janv. 2012, doi: 10.1016/j.proeng.2012.09.438.
- [103] A. Piotrowski, J. Piotrowski, W. Gawron, J. Pawluczyk, et M. Pedzinska, « Extension of spectral range of Peltier cooled photodetectors to 16  $\mu\text{m}$  », présenté à *SPIE Defense, Security, and Sensing*, Orlando, Florida, USA, mai 2009, p. 729824. doi: 10.1117/12.829933.
- [104] M. A. Kinch, « Fundamental physics of infrared detector materials », *J. Electron. Mater.*, vol. 29, n° 6, p. 809-817, juin 2000, doi: 10.1007/s11664-000-0229-7.
- [105] P. Kalinowski, J. Mikołajczyk, A. Piotrowski, et J. Piotrowski, « Recent advances in manufacturing of miniaturized uncooled IR detection modules », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 3, p. 033002, mars 2019, doi: 10.1088/1361-6641/aaf458.
- [106] D. Lee et al., « High-Operating Temperature HgCdTe: A Vision for the Near Future », *J. Electron. Mater.*, vol. 45, n° 9, p. 4587-4595, sept. 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4566-6.
- [107] C. T. Elliott, N. T. Gordon, et A. M. White, « Towards background-limited, room-temperature, infrared photon detectors in the 3–13  $\mu\text{m}$  wavelength range », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, n° 19, p. 2881-2883, mai 1999, doi: 10.1063/1.124045.
- [108] M. Graf et al., « Terahertz range quantum well infrared photodetector », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, n° 4, p. 475-477, janv. 2004, doi: 10.1063/1.1641165.
- [109] B. Schwarz et al., « A bi-functional quantum cascade device for same-frequency lasing and detection », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, n° 19, p. 191109, nov. 2012, doi: 10.1063/1.4767128.

- [110] S. Chakravarty, J. Midkiff, A. Rostamian, J. Guo, et R. T. Chen, « Monolithic Integration of Quantum Cascade Laser, Quantum Cascade Detector and Slotted Photonic Crystal Waveguide for Absorbance Sensing from  $\lambda=3\text{-}15\mu\text{m}$  », in *2018 Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO)*, mai 2018, p. 1-2.
- [111] « Infrared Array Sensor Panasonic Grid-EYE® ». Consulté le: 26 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: [https://api.pim.na.industrial.panasonic.com/file\\_stream/main/fileversion/1819](https://api.pim.na.industrial.panasonic.com/file_stream/main/fileversion/1819)
- [112] S. Mashiyama, J. Hong, et T. Ohtsuki, « A fall detection system using low resolution infrared array sensor », in *2014 IEEE 25th Annual International Symposium on Personal, Indoor, and Mobile Radio Communication (PIMRC)*, sept. 2014, p. 2109-2113. doi: 10.1109/PIMRC.2014.7136520.
- [113] E. D. Palik, « Palik, E. D., Ed. Handbook of Optical Constants of Solids; Academic Press: San Diego, CA, 1997 ».
- [114] R. Brückner, « Properties and structure of vitreous silica. II », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 5, n° 3, p. 177-216, janv. 1971, doi: 10.1016/0022-3093(71)90032-9.
- [115] P. T. Lin, V. Singh, H.-Y. G. Lin, T. Tiwald, L. C. Kimerling, et A. M. Agarwal, « Low-Stress Silicon Nitride Platform for Mid-Infrared Broadband and Monolithically Integrated Microphotonics », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 1, n° 10, p. 732-739, 2013, doi: 10.1002/adom.201300205.
- [116] C. Vigreux-Bercovici, E. Bonhomme, A. Pradel, J.-E. Broquin, L. Labadie, et P. Kern, « Transmission measurement at  $10.6\mu\text{m}$  of  $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$  rib waveguides on  $\text{As}_2\text{S}_3$  substrate », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 1, p. 011110, janv. 2007, doi: 10.1063/1.2430404.
- [117] R. A. Soref, S. J. Emelett, et W. R. Buchwald, « Silicon waveguided components for the long-wave infrared region\* », *J. Opt. Pure Appl. Opt.*, vol. 8, n° 10, p. 840, août 2006, doi: 10.1088/1464-4258/8/10/004.
- [118] « Peer Reviewed: Mid-IR Fiber-Optic Sensors », *Anal. Chem.*, vol. 75, n° 11, p. 258 A-267 A, juin 2003, doi: 10.1021/ac031340g.
- [119] M. Bass, « Handbook of Optics », p. 135.
- [120] E. Baudet et al., « Selenide sputtered films development for MIR environmental sensor », *Opt. Mater. Express*, vol. 6, n° 8, p. 2616, août 2016, doi: 10.1364/OME.6.002616.
- [121] M. J. Kobrinsky et R. Kasim, « Back End Of Line opportunities and reliability challenges for future technology nodes », in *2021 IEEE International Reliability Physics Symposium (IRPS)*, mars 2021, p. 1-2. doi: 10.1109/IRPS46558.2021.9405099.
- [122] A. Kumar et al., « Enabling low power and high speed OEICs: First monolithic integration of InGaAs n-FETs and lasers on Si substrate », in *2017 Symposium on VLSI Technology*, juin 2017, p. T56-T57. doi: 10.23919/VLSIT.2017.7998199.
- [123] A. Kumar et al., « Integration of InGaAs MOSFETs and GaAs/AlGaAs lasers on Si Substrate for advanced opto-electronic integrated circuits (OEICs) », *Opt. Express*, vol. 25, n° 25, p. 31853-31862, déc. 2017, doi: 10.1364/OE.25.031853.
- [124] J. Hu et al., « Si-CMOS-compatible lift-off fabrication of low-loss planar chalcogenide waveguides », *Opt. Express*, vol. 15, n° 19, p. 11798-11807, sept. 2007, doi: 10.1364/OE.15.011798.
- [125] T. Hu et al., « Silicon photonic platforms for mid-infrared applications [Invited] », *Photonics Res.*, vol. 5, n° 5, p. 417-430, oct. 2017, doi: 10.1364/PRJ.5.000417.
- [126] M. Muneeb et al., « Demonstration of Silicon-on-insulator mid-infrared spectrometers operating at  $3.8\mu\text{m}$  », *Opt. Express*, vol. 21, n° 10, p. 11659-11669, mai 2013, doi: 10.1364/OE.21.011659.
- [127] M.-S. Rouifed et al., « Low Loss SOI Waveguides and MMIs at the MIR Wavelength of  $2\mu\text{m}$  », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 28, n° 24, p. 2827-2829, déc. 2016, doi: 10.1109/LPT.2016.2623319.
- [128] G. Z. Mashanovich et al., « Low loss silicon waveguides for the mid-infrared », *Opt. Express*, vol. 19, n° 8, p. 7112, avr. 2011, doi: 10.1364/OE.19.007112.
- [129] Y. Chen, H. Lin, J. Hu, et M. Li, « Heterogeneously Integrated Silicon Photonics for the Mid-Infrared and Spectroscopic Sensing », *ACS Nano*, vol. 8, n° 7, p. 6955-6961, juill. 2014, doi: 10.1021/nn501765k.
- [130] C. Alonso-Ramos et al., « Germanium-on-silicon mid-infrared grating couplers with low-reflectivity inverse taper excitation », *Opt. Lett.*, vol. 41, n° 18, p. 4324, sept. 2016, doi: 10.1364/OL.41.004324.
- [131] J. S. Penadés et al., « Suspended silicon waveguides for long-wave infrared wavelengths », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 4, p. 795-798, févr. 2018, doi: 10.1364/OL.43.000795.
- [132] L. Vivien et al., « Circuits intégrés photoniques silicium », *Photoniques*, n° 93, p. 18-22, sept. 2018, doi: 10.1051/photon/20189318.
- [133] E. Tournié et al., « Mid-infrared III-V semiconductor lasers epitaxially grown on Si substrates », *Light Sci. Appl.*, vol. 11, n° 1, p. 165, juin 2022, doi: 10.1038/s41377-022-00850-4.

- [134] A. Spott et al., « Heterogeneously integrated 2.0  $\mu\text{m}$  CW hybrid silicon lasers at room temperature », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 7, p. 1480-1483, avr. 2015, doi: 10.1364/OL.40.001480.
- [135] R. Roelkens et al., « Silicon-Based Photonic Integration Beyond the Telecommunication Wavelength Range », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 20, n° 4, p. 394-404, juill. 2014, doi: 10.1109/JSTQE.2013.2294460.
- [136] R. Reedy, J. Cable, D. Kelly, M. Stuber, F. Wright, et G. Wu, « UTSi CMOS: A Complete RF SOI Solution », *Analog Integr. Circuits Signal Process.*, vol. 25, n° 2, p. 171-179, nov. 2000, doi: 10.1023/A:1008384716809.
- [137] D. Kelly, C. Brindle, C. Kemerling, et M. Stuber, « The state-of-the-art of silicon-on-sapphire CMOS RF switches », in *IEEE Compound Semiconductor Integrated Circuit Symposium, 2005. CSIC '05.*, oct. 2005, p. 4 pp.-. doi: 10.1109/CSICS.2005.1531812.
- [138] R. A. Johnson, C. E. Chang, P. M. Asbeck, M. E. Wood, G. A. Garcia, et I. Lagnado, « Comparison of microwave inductors fabricated on silicon-on-sapphire and bulk silicon », *IEEE Microw. Guid. Wave Lett.*, vol. 6, n° 9, p. 323-325, sept. 1996, doi: 10.1109/75.535833.
- [139] C. J. Smith, R. Shankar, M. Laderer, M. B. Frish, M. Loncar, et M. G. Allen, « Sensing nitrous oxide with QCL-coupled silicon-on-sapphire ring resonators », *Opt. Express*, vol. 23, n° 5, p. 5491, mars 2015, doi: 10.1364/OE.23.005491.
- [140] V. S. P. Karempudi, S. Sri Vatsavayi, et I. Thakkar, « Redesigning Photonic Interconnects with Silicon-on-Sapphire Device Platform for Ultra-Low-Energy On-Chip Communication », in *Proceedings of the 2020 on Great Lakes Symposium on VLSI*, in *GLSVLSI '20*. New York, NY, USA: Association for Computing Machinery, sept. 2020, p. 247-252. doi: 10.1145/3386263.3406929.
- [141] R. Shankar, I. Bulu, et M. Lončar, « Integrated high-quality factor silicon-on-sapphire ring resonators for the mid-infrared », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 5, p. 051108, févr. 2013, doi: 10.1063/1.4791558.
- [142] R. Soref, « Mid-infrared photonics in silicon and germanium », *Nat. Photonics*, vol. 4, n° 8, Art. n° 8, août 2010, doi: 10.1038/nphoton.2010.171.
- [143] W. Stutius et W. Streifer, « Silicon nitride films on silicon for optical waveguides », *Appl. Opt.*, vol. 16, n° 12, p. 3218-3222, déc. 1977, doi: 10.1364/AO.16.003218.
- [144] K. Luke, Y. Okawachi, M. R. E. Lamont, A. L. Gaeta, et M. Lipson, « Broadband mid-infrared frequency comb generation in a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  microresonator », *Opt. Lett.*, vol. 40, n° 21, p. 4823-4826, nov. 2015, doi: 10.1364/OL.40.004823.
- [145] P. Tai Lin, V. Singh, L. Kimerling, et A. Murthy Agarwal, « Planar silicon nitride mid-infrared devices », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, n° 25, p. 251121, juin 2013, doi: 10.1063/1.4812332.
- [146] A. Remis et al., « Unlocking the monolithic integration scenario: optical coupling between GaSb diode lasers epitaxially grown on patterned Si substrates and passive SiN waveguides », *Light Sci. Appl.*, vol. 12, n° 1, p. 150, juin 2023, doi: 10.1038/s41377-023-01185-4.
- [147] A. Yadav et A. M. Agarwal, « Integrated photonic materials for the mid-infrared », *Int. J. Appl. Glass Sci.*, vol. 11, n° 3, p. 491-510, 2020, doi: 10.1111/ijag.15252.
- [148] M. A. Kanjwal et A. A. Ghaferi, « Advanced Waveguide Based LOC Biosensors: A Minireview », *Sensors*, vol. 22, n° 14, Art. n° 14, janv. 2022, doi: 10.3390/s22145443.
- [149] Y.-C. Chang, V. Paeder, L. Hvozدارa, J.-M. Hartmann, et H. P. Herzig, « Low-loss germanium strip waveguides on silicon for the mid-infrared », *Opt. Lett.*, vol. 37, n° 14, p. 2883-2885, juill. 2012, doi: 10.1364/OL.37.002883.
- [150] W. Li et al., « Spiral Waveguides on Germanium-on-Silicon Nitride Platform for Mid-IR Sensing Applications », *IEEE Photonics J.*, vol. 10, n° 3, p. 1-7, juin 2018, doi: 10.1109/JPHOT.2018.2829988.
- [151] A. Malik et al., « Germanium-on-Silicon Mid-Infrared Arrayed Waveguide Grating Multiplexers », *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 25, n° 18, p. 1805-1808, sept. 2013, doi: 10.1109/LPT.2013.2276479.
- [152] G. Z. Mashanovich et al., « Germanium Mid-Infrared Photonic Devices », *J. Light. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 624-630, févr. 2017, doi: 10.1109/JLT.2016.2632301.
- [153] M. Nedeljkovic et al., « Germanium-on-silicon waveguides operating at mid-infrared wavelengths up to 8.5  $\mu\text{m}$  », *Opt. Express*, vol. 25, n° 22, p. 27431, oct. 2017, doi: 10.1364/OE.25.027431.
- [154] K. Gallacher et al., « Low loss Ge-on-Si waveguides operating in the 8-14  $\mu\text{m}$  atmospheric transmission window », *Opt. Express*, vol. 26, n° 20, p. 25667-25675, oct. 2018, doi: 10.1364/OE.26.025667.
- [155] T.-H. Xiao et al., « Mid-infrared high-Q germanium microring resonator », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 12, p. 2885-2888, juin 2018, doi: 10.1364/OL.43.002885.

- [156] A. Osman et al., « Suspended low-loss germanium waveguides for the longwave infrared », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 24, p. 5997-6000, déc. 2018, doi: 10.1364/OL.43.005997.
- [157] A. Sánchez-Postigo et al., « Suspended germanium waveguides with subwavelength-grating metamaterial cladding for the mid-infrared band », *Opt. Express*, vol. 29, n° 11, p. 16867-16878, mai 2021, doi: 10.1364/OE.422764.
- [158] S. Marchionna, A. Virtuani, M. Acciarri, G. Isella, et H. von Kaenel, « Defect imaging of SiGe strain relaxed buffers grown by LEPECVD », *Mater. Sci. Semicond. Process. - MATER SCI SEMICOND PROCESS*, vol. 9, p. 802-805, août 2006, doi: 10.1016/j.mssp.2006.09.003.
- [159] M. Brun et al., « Low loss SiGe graded index waveguides for mid-IR applications », *Opt. Express*, vol. 22, n° 1, p. 508, janv. 2014, doi: 10.1364/OE.22.000508.
- [160] M. Montesinos-Ballester et al., « Ge-rich graded SiGe waveguides and interferometers from 5 to 11  $\mu\text{m}$  wavelength range », *Opt. Express*, vol. 28, n° 9, p. 12771-12779, avr. 2020, doi: 10.1364/OE.391464.
- [161] Q. Liu et al., « On-chip Bragg grating waveguides and Fabry-Perot resonators for long-wave infrared operation up to 8.4  $\mu\text{m}$  », *Opt. Express*, vol. 26, n° 26, p. 34366-34372, déc. 2018, doi: 10.1364/OE.26.034366.
- [162] M. Soltani, R. Soref, T. Palacios, et D. Englund, « AlGaIn/AlN integrated photonics platform for the ultraviolet and visible spectral range », *Opt. Express*, vol. 24, n° 22, p. 25415-25423, oct. 2016, doi: 10.1364/OE.24.025415.
- [163] P. T. Lin, H. Jung, L. C. Kimerling, A. Agarwal, et H. X. Tang, « Low-loss aluminium nitride thin film for mid-infrared microphotonics », *Laser Photonics Rev.*, vol. 8, n° 2, p. L23-L28, 2014, doi: 10.1002/lpor.201300176.
- [164] B. Dong et al., « Thermal annealing study of the mid-infrared aluminum nitride on insulator (AlNOI) photonics platform », *Opt. Express*, vol. 27, n° 14, p. 19815-19826, juill. 2019, doi: 10.1364/OE.27.019815.
- [165] G. Barillaro, P. Bruschi, F. Pieri, et L. M. Strambini, « CMOS-compatible fabrication of porous silicon gas sensors and their readout electronics on the same chip », *Phys. Status Solidi A*, vol. 204, n° 5, p. 1423-1428, 2007, doi: 10.1002/pssa.200674370.
- [166] A. Shokrollahi et M. Zare, « Fabricating optical waveguide based on porous silicon structures », *Optik*, vol. 124, n° 9, p. 855-858, mai 2013, doi: 10.1016/j.ijleo.2012.01.046.
- [167] M. Duris et al., « Vertical multilayer structures based on porous silicon layers for mid-infrared applications », *Opt. Mater. Express*, vol. 10, n° 8, p. 1921-1930, août 2020, doi: 10.1364/OME.396343.
- [168] P. Girault et al., « Racetrack micro-resonators based on ridge waveguides made of porous silica », *Opt. Mater.*, vol. 50, p. 167-174, déc. 2015, doi: 10.1016/j.optmat.2015.10.017.
- [169] T. Skauli et al., « Improved dispersion relations for GaAs and applications to nonlinear optics », *J. Appl. Phys.*, vol. 94, n° 10, p. 6447-6455, nov. 2003, doi: 10.1063/1.1621740.
- [170] E. D. Palik et G. Ghosh, Éd., *Handbook of optical constants of solids*. San Diego: Academic Press, 1998.
- [171] X. Wang, S.-S. Kim, R. Roßbach, M. Jetter, P. Michler, et B. Mizaikoff, « Ultra-sensitive mid-infrared evanescent field sensors combining thin-film strip waveguides with quantum cascade lasers », *Analyst*, vol. 137, n° 10, p. 2322-2327, avr. 2012, doi: 10.1039/C1AN15787F.
- [172] V. Mittal, G. Z. Mashanovich, et J. S. Wilkinson, « Perspective on Thin Film Waveguides for on-Chip Mid-Infrared Spectroscopy of Liquid Biochemical Analytes », *Anal. Chem.*, vol. 92, n° 16, p. 10891-10901, août 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c01296.
- [173] M. Poulain, « Halide glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 56, n° 1, p. 1-14, juill. 1983, doi: 10.1016/0022-3093(83)90439-8.
- [174] B. Dekel et A. Katzir, « Mid-infrared diffused planar waveguides made of silver halide chlorobromide », *Appl. Opt.*, vol. 41, n° 18, p. 3622, juin 2002, doi: 10.1364/AO.41.003622.
- [175] S. Shalem, A. Tsun, E. Rave, A. Millo, L. Nagli, et A. Katzir, « Silver halide single-mode fibers for the middle infrared », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, n° 9, p. 091103, août 2005, doi: 10.1063/1.2034102.
- [176] J. Piotrowski, W. Galus, et M. Grudzien, « Near room-temperature IR photo-detectors », *Infrared Phys.*, vol. 31, n° 1, p. 1-48, janv. 1991, doi: 10.1016/0020-0891(91)90037-G.
- [177] Th. Brossat, A. Azema, J. Botineau, et F. Raymond, « High band gap HgCdTe optical waveguides designed for 10.6  $\mu\text{m}$  », présenté à 1985 International Technical Symposium/Europe, J. S. Seeley, Éd., Cannes, France, juill. 1986, p. 111. doi: 10.1117/12.951777.

- [178] B. Mizaikoff et al., « Thin-film mid-infrared semiconductor waveguide technology », in 2014 Conference on Optoelectronic and Microelectronic Materials & Devices, déc. 2014, p. 301-302. doi: 10.1109/COMMAD.2014.7038717.
- [179] J. Lucas, J. Troles, X. H. Zhang, C. Boussard-Pledel, M. Poulain, et B. Bureau, « Glasses to see beyond visible », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 21, n° 10, p. 916-922, oct. 2018, doi: 10.1016/j.crci.2018.02.010.
- [180] G. E. Snopatin, V. S. Shiryaev, V. G. Plotnichenko, E. M. Dianov, et M. F. Churbanov, « High-purity chalcogenide glasses for fiber optics », *Inorg. Mater.*, vol. 45, n° 13, p. 1439, nov. 2009, doi: 10.1134/S0020168509130019.
- [181] P. Ma et al., « Low-loss chalcogenide waveguides for biosensing in the mid-infrared », in 2014 IEEE Photonics Society Summer Topical Meeting Series, juill. 2014, p. 59-60. doi: 10.1109/SUM.2014.41.
- [182] M. Pi et al., « Mid-infrared Chalcogenide Waveguide CH<sub>4</sub> Sensor Based on Surface-enhanced Infrared Absorption Spectroscopy », in 2022 Photonics & Electromagnetics Research Symposium (PIERS), avr. 2022, p. 214-218. doi: 10.1109/PIERS55526.2022.9793156.
- [183] V. Mittal, N. P. Sessions, J. S. Wilkinson, et G. S. Murugan, « Optical quality ZnSe films and low loss waveguides on Si substrates for mid-infrared applications », *Opt. Mater. Express*, vol. 7, n° 3, p. 712-725, mars 2017, doi: 10.1364/OME.7.000712.
- [184] P. Ma et al., « High Q factor chalcogenide ring resonators for cavity-enhanced MIR spectroscopic sensing », *Opt. Express*, vol. 23, n° 15, p. 19969, juill. 2015, doi: 10.1364/OE.23.019969.
- [185] T. Lewi et A. Katzir, « Silver halide single-mode strip waveguides for the mid-infrared », *Opt. Lett.*, vol. 37, n° 13, p. 2733, juill. 2012, doi: 10.1364/OL.37.002733.
- [186] P. Forsberg, P. Hollman, et M. Karlsson, « High sensitivity infrared spectroscopy with a diamond waveguide on aluminium nitride », *Analyst*, vol. 146, n° 22, p. 6981-6989, nov. 2021, doi: 10.1039/D1AN01009C.
- [187] A. Tortschanoff, C. Ranacher, C. Consani, T. Grille, et M. Moridi, « Si-Based Waveguides for Evanescent-Field Sensors », in 2018 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN), Lausanne: IEEE, juill. 2018, p. 1-2. doi: 10.1109/OMN.2018.8454577.
- [188] B. W. Pack, S. Stithit, et W. Chen, « Clinical Supplies Manufacture », in *Developing Solid Oral Dosage Forms*, Elsevier, 2017, p. 653-676. doi: 10.1016/B978-0-12-802447-8.00024-8.
- [189] C. Ranacher, C. Consani, U. Hedenig, T. Grille, V. Lavchiev, et B. Jakoby, « A photonic silicon waveguide gas sensor using evanescent-wave absorption », in 2016 IEEE SENSORS, Orlando, FL: IEEE, oct. 2016, p. 1-3. doi: 10.1109/ICSENS.2016.7808688.
- [190] J. Shim, J. Lim, D.-M. Geum, B. H. Kim, S.-Y. Ahn, et S. Kim, « Tailoring bolometric properties of a TiO<sub>x</sub>/Ti/TiO<sub>x</sub> tri-layer film for integrated optical gas sensors », *Opt. Express*, vol. 29, n° 12, p. 18037, juin 2021, doi: 10.1364/OE.427147.
- [191] Q. Liu et al., « Mid-infrared sensing between 5.2 and 6.6 μm wavelengths using Ge-rich SiGe waveguides [Invited] », *Opt. Mater. Express*, vol. 8, n° 5, p. 1305-1312, mai 2018, doi: 10.1364/OME.8.001305.
- [192] P. Su et al., « Monolithic on-chip mid-IR methane gas sensor with waveguide-integrated detector », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 114, n° 5, p. 051103, févr. 2019, doi: 10.1063/1.5053599.
- [193] H. Zhao et al., « On-chip mid-infrared silicon-on-insulator waveguide methane sensor using two measurement schemes at 3.291 μm », *Front. Chem.*, vol. 10, p. 953684, août 2022, doi: 10.3389/fchem.2022.953684.
- [194] U. Griskeviciute et al., « Ge-on-Si waveguides for sensing in the molecular fingerprint regime », *Opt. Express*, vol. 28, n° 4, p. 5749-5757, févr. 2020, doi: 10.1364/OE.382356.
- [195] N. Teigell Benítez et al., « Mid-IR Sensing Platform for Trace Analysis in Aqueous Solutions based on a Germanium-on-Silicon Waveguide Chip with Mesoporous Silica Coating for Analyte Enrichment », *Opt. Express*, vol. 28, juill. 2020, doi: 10.1364/OE.399646.
- [196] W. Liu et al., « Suspended silicon waveguide platform with subwavelength grating metamaterial cladding for long-wave infrared sensing applications », *Nanophotonics*, vol. 10, n° 7, p. 1861-1870, mai 2021, doi: 10.1515/nanoph-2021-0029.
- [197] V. Mittal, M. Nedeljkovic, D. J. Rowe, G. S. Murugan, et J. S. Wilkinson, « Chalcogenide glass waveguides with paper-based fluidics for mid-infrared absorption spectroscopy », *Opt. Lett.*, vol. 43, n° 12, p. 2913-2916, juin 2018, doi: 10.1364/OL.43.002913.
- [198] Y. Qi et al., « Integration of mid-infrared SOI photonics with microfluidics », in *Silicon Photonics XIV*, SPIE, mars 2019, p. 47-55. doi: 10.1117/12.2507815.

- [199] P. T. Lin et al., « Label-Free Glucose Sensing Using Chip-Scale Mid-Infrared Integrated Photonics », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 4, n° 11, p. 1755-1759, 2016, doi: 10.1002/adom.201600440.
- [200] M. Sieger, G. Kos, M. Sulyok, M. Godejohann, R. Krska, et B. Mizaikoff, « Portable Infrared Laser Spectroscopy for On-site Mycotoxin Analysis », *Sci. Rep.*, vol. 7, n° 1, Art. n° 1, mars 2017, doi: 10.1038/srep44028.
- [201] C. Charlton, A. Katzir, et B. Mizaikoff, « Infrared Evanescent Field Sensing with Quantum Cascade Lasers and Planar Silver Halide Waveguides », *Anal. Chem.*, vol. 77, n° 14, p. 4398-4403, juill. 2005, doi: 10.1021/ac048189a.
- [202] Á. I. López-Lorente et al., « Mid-infrared thin-film diamond waveguides combined with tunable quantum cascade lasers for analyzing the secondary structure of proteins », *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, n° 8, p. 2117-2123, 2016, doi: 10.1002/pssa.201600134.
- [203] V. Mittal et al., « Waveguide Absorption Spectroscopy of Bovine Serum Albumin in the Mid-Infrared Fingerprint Region », *ACS Sens.*, vol. 4, n° 7, p. 1749-1753, juill. 2019, doi: 10.1021/acssensors.9b00215.
- [204] Y.-C. Chang et al., « Cocaine detection by a mid-infrared waveguide integrated with a microfluidic chip », *Lab. Chip*, vol. 12, p. 3020-3, juill. 2012, doi: 10.1039/c2lc40601b.
- [205] P. Wägli et al., « Microfluidic droplet-based liquid-liquid extraction and on-chip IR spectroscopy detection of cocaine in human saliva », *Anal. Chem.*, vol. 85, n° 15, p. 7558-7565, août 2013, doi: 10.1021/ac401606p.
- [206] P. Jouy et al., « Mid-infrared spectroscopy for gases and liquids based on quantum cascade technologies », *Analyst*, vol. 139, n° 9, p. 2039-2046, avr. 2014, doi: 10.1039/C3AN01462B.
- [207] L. Qiao, Z. Zheng, et W. Sun, « A Study on SF6 Gas Sensor on MEMS », in *2020 IEEE International Conference on Artificial Intelligence and Computer Applications (ICAICA)*, juin 2020, p. 1087-1090. doi: 10.1109/ICAICA50127.2020.9182628.
- [208] J. D. LeGrange, H. C. Ling, et D. M. Velez, « Effects of mechanical stress on the transmission properties of optical fiber packaged in a composite structure », *Appl. Opt.*, vol. 33, n° 18, p. 3890-3895, juin 1994, doi: 10.1364/AO.33.003890.
- [209] A. J. Gutierrez-Arrovo, « Développement d'une plateforme en optique intégrée en verres de chalcogénure pour des applications capteur dans le moyen-infrarouge », Université de Rennes 1, 2017.
- [210] Y. Fu, T. Ye, W. Tang, et T. Chu, « Efficient adiabatic silicon-on-insulator waveguide taper », *Photonics Res.*, vol. 2, n° 3, p. A41, juin 2014, doi: 10.1364/PRJ.2.000A41.
- [211] P. Sethi, A. Haldar, et S. K. Selvaraja, « Ultra-compact low-loss broadband waveguide taper in silicon-on-insulator », *Opt. Express*, vol. 25, n° 9, p. 10196, mai 2017, doi: 10.1364/OE.25.010196.
- [212] D. M. Marom, « Optical Communications », Elsevier, 2008, p. 219-265. doi: 10.1016/B978-044452190-3.00035-5.
- [213] M. Saruwatari et K. Nawata, « Semiconductor laser to single-mode fiber coupler », *Appl. Opt.*, vol. 18, n° 11, p. 1847, juin 1979, doi: 10.1364/AO.18.001847.
- [214] R. Frerichs, « New Optical Glasses with Good Transparency in the Infrared\* », *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 43, n° 12, p. 1153, déc. 1953, doi: 10.1364/JOSA.43.001153.
- [215] B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, et K. Richardson, « Chalcogenide photonics », *Nat. Photonics*, vol. 5, n° 3, p. 141-148, mars 2011, doi: 10.1038/nphoton.2011.309.
- [216] I. A. N. I. K. Silikatov, *The Structure of Glass: Proceedings of the Third All-Union Conference on the Glassy State, Leningrad, November 16-20, 1959. Convened at the Institute of Silicate Chemistry, Academy of Sciences, USSR; D.I.Mendeleev All-Union Chemical Society. in Structure of glass. Consultants Bureau, 1960. [En ligne]. Disponible sur: <https://books.google.fr/books?id=sPJ6xgEACAAJ>*
- [217] J. Black, E. M. Conwell, L. Seigle, et C. W. Spencer, « Electrical and optical properties of some M2v-bN3vi-b semiconductors », *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 2, n° 3, p. 240-251, 1957, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90090-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90090-2).
- [218] B. Bureau et al., « Chalcogenide optical fibers for mid-infrared sensing », *Opt. Eng.*, vol. 53, n° 2, p. 027101, févr. 2014, doi: 10.1117/1.OE.53.2.027101.
- [219] J. Sanghera et D. Gibson, « Optical properties of chalcogenide glasses and fibers », in *Chalcogenide Glasses*, Elsevier, 2014, p. 113-138. doi: 10.1533/9780857093561.1.113.
- [220] G. Zhou et al., « Multilayered chalcogenide glass with gradient index for reduced SWaP IR optical system », *Ceram. Int.*, juill. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.07.255.



- [221] J. H. Choi, D.-H. Cha, J.-H. Kim, et H.-J. Kim, « Development of thermally stable and moldable chalcogenide glass for flexible infrared lenses », *J. Mater. Res.*, vol. 31, n° 12, p. 1674-1680, juin 2016, doi: 10.1557/jmr.2016.199.
- [222] B. J. Eggleton, « Chalcogenide photonics: fabrication, devices and applications Introduction », *Opt. Express*, vol. 18, n° 25, p. 26632-26634, déc. 2010, doi: 10.1364/OE.18.026632.
- [223] L. Petit et al., « Progress on the Fabrication of On-Chip, Integrated Chalcogenide Glass (ChG)-based Sensors », in *Frontiers in Optics 2009/Laser Science XXV/Fall 2009 OSA Optics & Photonics Technical Digest (2009)*, paper AWB2, Optica Publishing Group, oct. 2009, p. AWB2. doi: 10.1364/AIOM.2009.AWB2.
- [224] J. Tasseva, V. Lozanova, et R. Todorov, « Linear and non-linear optical properties of GeS<sub>2</sub> doped with the elements from III and V group of the periodic table ».
- [225] Ali Saliminia, Karine Le Foulgoc, A, « Photoinduced Bragg Reflectors in As-S-Se/As-S Based Chalcogenide Glass Multilayer Channel Waveguides », *Fiber Integr. Opt.*, vol. 20, n° 2, p. 151-158, mars 2001, doi: 10.1080/01468030117935.
- [226] L. Bodiou et al., « Mid-infrared guided photoluminescence from integrated Pr<sup>3+</sup>-doped selenide ridge waveguides », *Opt. Mater.*, vol. 75, p. 109-115, janv. 2018, doi: 10.1016/j.optmat.2017.10.001.
- [227] L. Bodiou et al., « Carbon dioxide mid-infrared sensing based on Dy<sup>3+</sup>-doped chalcogenide waveguide photoluminescence », *Opt. Lett.*, vol. 48, n° 5, p. 1128-1131, mars 2023, doi: 10.1364/OL.483613.
- [228] M. D. Pelusi et al., « Applications of Highly-Nonlinear Chalcogenide Glass Devices Tailored for High-Speed All-Optical Signal Processing », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 14, n° 3, p. 529-539, 2008, doi: 10.1109/JSTQE.2008.918669.
- [229] V. G. Ta'eed et al., « Ultrafast all-optical chalcogenide glass photonic circuits », *Opt. Express*, vol. 15, n° 15, p. 9205-9221, juill. 2007, doi: 10.1364/OE.15.009205.
- [230] T. Ju, J. Viner, H. Li, et P. C. Taylor, « Optical properties of Ge-Sb-Te chalcogenides », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 354, n° 19, p. 2662-2664, mai 2008, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2007.10.088.
- [231] A. Prasad et al., « Characteristics of Ge-As-Se chalcogenide glasses and films », in *COIN-ACOFT 2007 - Joint International Conference on the Optical Internet and the 32nd Australian Conference on Optical Fibre Technology, Melbourne, Australia: IEEE*, juin 2007, p. 1-3. doi: 10.1109/COINACOFT.2007.4519201.
- [232] W.-H. Wei, R.-P. Wang, X. Shen, L. Fang, et B. Luther-Davies, « Correlation between Structural and Physical Properties in Ge-Sb-Se Glasses », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 32, p. 16571-16576, août 2013, doi: 10.1021/jp404001h.
- [233] R. W. Haisty et H. Krebs, « Electrical Conductivity and Formation of Chalcogenide Glasses in Ge-As-Se and Ge-Sb-Se Melts », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 7, n° 12, p. 947-948, 1968, doi: 10.1002/anie.196809472.
- [234] E. Baudet et al., « Development of an evanescent optical integrated sensor in the mid-infrared for detection of pollution in groundwater or seawater », *Adv. Device Mater.*, vol. 3, n° 2, p. 23-29, oct. 2017, doi: 10.1080/20550308.2017.1338211.
- [235] A. Gutierrez-Arroyo et al., « Optical characterization at 7.7  $\mu\text{m}$  of an integrated platform based on chalcogenide waveguides for sensing applications in the mid-infrared », *Opt. Express*, vol. 24, n° 20, p. 23109, oct. 2016, doi: 10.1364/OE.24.023109.
- [236] E. Baudet, « Micro-capteurs optiques fonctionnant dans l'infrarouge pour la détection de polluants émergents en eaux souterraines et marines », *Université de Rennes 1*, 2015.
- [237] P. K. Singh et D. K. Dwivedi, « Chalcogenide glass: Fabrication techniques, properties and applications », *Ferroelectrics*, vol. 520, n° 1, p. 256-273, nov. 2017, doi: 10.1080/00150193.2017.1412187.
- [238] M. Baillieul, « Capteurs infrarouges de polluants aquatiques : synthèse, optimisation et qualification », *Université de Rennes 1*, 2018.
- [239] S. Rosnagel, « 8 - Sputtering and Sputter Deposition », in *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*, K. Seshan, Éd., Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2001, p. 319-348. doi: 10.1016/B978-081551442-8.50013-4.
- [240] J. Halldorsson, N. B. Arnfinnsdottir, A. B. Jonsdottir, B. Agnarsson, et K. Leosson, « High index contrast polymer waveguide platform for integrated biophotonics », *Opt. Express*, vol. 18, n° 15, p. 16217, juill. 2010, doi: 10.1364/OE.18.016217.

- [241] F. Prieto et al., « An integrated optical interferometric nanodevice based on silicon technology for biosensor applications », *Nanotechnology*, vol. 14, n° 8, p. 907-912, août 2003, doi: 10.1088/0957-4484/14/8/312.
- [242] V. Singh, « Chalcogenide glass materials for integrated infrared photonics », Thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2015. Consulté le: 17 avril 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/101459>
- [243] B. Bureau, S. Mauriceon, F. Charpentier, J.-L. Adam, C. Boussard-Plédel, et X.-H. Zhang, « Chalcogenide Glass Fibers for Infrared Sensing and Space Optics », *Fiber Integr. Opt.*, vol. 28, n° 1, p. 65-80, janv. 2009, doi: 10.1080/01468030802272542.
- [244] X. Wang, K. Jiao, G. Farrell, et X. Wang, « Chalcogenide Glass Preparation, Purification and Fiber Fabrication », in *Mid-Infrared Fluoride and Chalcogenide Glasses and Fibers*, P. Wang, X. Wang, H. Guo, P. Zhang, S. Wang, S. Jia, G. Farrell, et S. Dai, Éd., Singapore: Springer Nature, 2022, p. 99-171. doi: 10.1007/978-981-16-7941-4\_5.
- [245] M. Saito, T. Gojo, Y. Kato, et M. Miyagi, « Optical constants of polymer coatings in the infrared », *Infrared Phys. Technol.*, vol. 36, n° 7, p. 1125-1129, déc. 1995, doi: 10.1016/1350-4495(95)00042-9.
- [246] R. W. Crane et al., « Experimental photoluminescence and lifetimes at wavelengths including beyond 7 microns in Sm<sup>3+</sup>-doped selenide-chalcogenide glass fibers », *Opt. Express*, vol. 28, n° 8, p. 12373-12384, avr. 2020, doi: 10.1364/OE.383033.
- [247] P. Girault, « Micro-résonateurs intégrés pour des applications capteurs », Université de Rennes 1, 2016.
- [248] A. Uhler, « Electrolytic shaping of germanium and silicon », *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 35, n° 2, p. 333-347, mars 1956, doi: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x.
- [249] V. Lehmann et H. Föll, « Formation Mechanism and Properties of Electrochemically Etched Trenches in n-Type Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, n° 2, p. 653, févr. 1990, doi: 10.1149/1.2086525.
- [250] L. T. Canham, « Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 57, n° 10, p. 1046-1048, sept. 1990, doi: 10.1063/1.103561.
- [251] V. Lehmann et U. Gösele, « Porous silicon formation: A quantum wire effect », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, n° 8, p. 856-858, févr. 1991, doi: 10.1063/1.104512.
- [252] H. Föll, « Properties of silicon-electrolyte junctions and their application to silicon characterization », *Appl. Phys. A*, vol. 53, n° 1, p. 8-19, juill. 1991, doi: 10.1007/BF00323428.
- [253] F. Buda et J. Kohanoff, « Porous silicon: A silicon structure with new optical properties », *Prog. Quantum Electron.*, vol. 18, n° 3, p. 201-226, janv. 1994, doi: 10.1016/0079-6727(94)90001-9.
- [254] A. Loni et al., « Porous silicon multilayer optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 276, n° 1-2, p. 143-146, avr. 1996, doi: 10.1016/0040-6090(95)08075-9.
- [255] H. F. Arrand et al., « The application of porous silicon to optical waveguiding technology », *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 4, n° 6, p. 975-982, nov. 1998, doi: 10.1109/2944.736088.
- [256] P. Girault et al., « Porous silicon micro-resonator implemented by standard photolithography process for sensing application », *Opt. Mater.*, vol. 72, p. 596-601, oct. 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.07.005.
- [257] L. Moretti, I. Rea, L. De Stefano, et I. Rendina, « Periodic versus aperiodic: Enhancing the sensitivity of porous silicon based optical sensors », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 19, p. 191112, mai 2007, doi: 10.1063/1.2737391.
- [258] F. S. H. Krismastuti, S. Pace, et N. H. Voelcker, « Porous Silicon Resonant Microcavity Biosensor for Matrix Metalloproteinase Detection », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, n° 23, p. 3639-3650, juin 2014, doi: 10.1002/adfm.201304053.
- [259] Z.-M. Qi, I. Honma, et H. Zhou, « Nanoporous leaky waveguide based chemical and biological sensors with broadband spectroscopy », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, n° 1, p. 011102, janv. 2007, doi: 10.1063/1.2424643.
- [260] C. Fang, H. Föll, et J. Carstensen, « Electrochemical pore etching in germanium », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 589, n° 2, p. 259-288, avr. 2006, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.02.021.
- [261] R. Zegadi et al., « Theoretical Demonstration of the Interest of Using Porous Germanium to Fabricate Multilayer Vertical Optical Structures for the Detection of SF<sub>6</sub> Gas in the Mid-Infrared », *Sensors*, vol. 22, n° 3, p. 844, janv. 2022, doi: 10.3390/s22030844.
- [262] L. Canham, Éd., *Handbook of Porous Silicon*. Cham: Springer International Publishing, 2018. doi: 10.1007/978-3-319-71381-6.

- [263] A. Loni, « Porous Silicon Formation by Anodization », in *Handbook of Porous Silicon*, L. Canham, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2014, p. 11-22. doi: 10.1007/978-3-319-05744-6\_2.
- [264] T. E. Bell, P. T. J. Gennissen, D. DeMunter, et M. Kuhl, « Porous silicon as a sacrificial material », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 6, n° 4, p. 361-369, déc. 1996, doi: 10.1088/0960-1317/6/4/002.
- [265] C.-S. Lee, J.-D. Lee, et C.-H. Han, « A new wide-dimensional freestanding microstructure fabrication technology using laterally formed porous silicon as a sacrificial layer », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 84, n° 1, p. 181-185, août 2000, doi: 10.1016/S0924-4247(99)00351-9.
- [266] S. W. Leonard et al., « Tunable two-dimensional photonic crystals using liquid crystal infiltration », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 4, p. R2389-R2392, janv. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.R2389.
- [267] A. Bobrovsky et al., « Photocontrollable Photonic Crystals Based on Porous Silicon Filled with Photochromic Liquid Crystalline Mixture », *Adv. Opt. Mater.*, vol. 8, n° 22, p. 2001267, 2020, doi: 10.1002/adom.202001267.
- [268] B. King et M. J. Sailor, « Medium-wavelength infrared gas sensing with electrochemically fabricated porous silicon optical rugate filters », *J. Nanophotonics*, vol. 5, n° 1, p. 051510, janv. 2011, doi: 10.1117/1.3558740.
- [269] Y. Qin, Y. Liu, et Y. Wang, « Aligned Array of Porous Silicon Nanowires for Gas-Sensing Application », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 5, n° 7, p. P380-P383, 2016, doi: 10.1149/2.0051607jss.
- [270] F. A. Harraz, A. A. Ismail, H. Bouzid, S. A. Al-Sayari, A. Al-Hajry, et M. S. Al-Assiri, « Electrical porous silicon sensor for detection of various organic molecules in liquid phase », *Phys. Status Solidi A*, vol. 212, n° 8, p. 1851-1857, 2015, doi: 10.1002/pssa.201431780.
- [271] A. Foucaran, B. Sorli, M. Garcia, F. Pascal-Delannoy, A. Giani, et A. Boyer, « Porous silicon layer coupled with thermoelectric cooler: a humidity sensor », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 79, n° 3, p. 189-193, févr. 2000, doi: 10.1016/S0924-4247(99)00285-X.
- [272] Z. M. Rittersma, A. Splinter, A. Bödecker, et W. Benecke, « A novel surface-micromachined capacitive porous silicon humidity sensor », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 68, n° 1, p. 210-217, août 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00431-7.
- [273] S.-J. Kim, B.-H. Jeon, et K.-S. Choi, « Improvement of the sensitivity by UV light in alcohol sensors using porous silicon layer », in *CAS '99 Proceedings. 1999 International Semiconductor Conference (Cat. No.99TH8389)*, oct. 1999, p. 475-478 vol.2. doi: 10.1109/SMICND.1999.810588.
- [274] S. Chan, P. M. Fauchet, Y. Li, L. J. Rothberg, et B. L. Miller, « Porous Silicon Microcavities for Biosensing Applications », *Phys. Status Solidi A*, vol. 182, p. 541-546, nov. 2000, doi: 10.1002/1521-396X(200011)182:1<541::AID-PSSA541>3.0.CO;2-#.
- [275] L. De Stefano et al., « DNA Optical Detection Based on Porous Silicon Technology: from Biosensors to Biochips », *Sensors*, vol. 7, n° 2, Art. n° 2, févr. 2007, doi: 10.3390/s7020214.
- [276] G. Rong, A. Najmaie, J. E. Sipe, et S. M. Weiss, « Porous Silicon Waveguides for DNA Detection », in *3rd IEEE International Conference on Group IV Photonics*, 2006., sept. 2006, p. 13-15. doi: 10.1109/GROUP4.2006.1708149.
- [277] T. Laurell, J. Drott, M. Bengtsson, et L. Rosengren, « Optimisation of porous silicon used as a glucose biosensor enzyme carrier matrix », in *Proceedings of the 20th Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society. Vol.20 Biomedical Engineering Towards the Year 2000 and Beyond (Cat. No.98CH36286)*, nov. 1998, p. 2876-2878 vol.6. doi: 10.1109/IEMBS.1998.746085.
- [278] S. E. Létant, B. R. Hart, S. R. Kane, M. Z. Hadi, S. J. Shields, et J. G. Reynolds, « Enzyme Immobilization on Porous Silicon Surfaces », *Adv. Mater.*, vol. 16, n° 8, p. 689-693, 2004, doi: 10.1002/adma.200306173.
- [279] L. De Stefano, L. Moretti, I. Rendina, et A. M. Rossi, « Porous silicon microcavities for optical hydrocarbons detection », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 104, n° 2, p. 179-182, avr. 2003, doi: 10.1016/S0924-4247(03)00057-8.
- [280] E. V. Osipov, I. L. Martynov, D. S. Dovzhenko, et A. A. Chistyakov, « Fabrication of optical sensors based on porous silicon microcavities with embedded conjugated polymers for explosives detection », in *2018 International Conference Laser Optics (ICLO)*, juin 2018, p. 389-389. doi: 10.1109/LO.2018.8435709.
- [281] A. Langner, F. Müller, et U. Gösele, « Macroporous Silicon », in *Molecular- and Nano-Tubes*, O. Hayden et K. Nielsch, Éd., Boston, MA: Springer US, 2011, p. 431-460. doi: 10.1007/978-1-4419-9443-1\_13.

- [282] M. Hiraoui, « Étude et réalisation de nano-structures photoniques anti-résonantes à base de silicium poreux oxydé et fonctionnalisé : applications aux biocapteurs », *These de doctorat, Rennes 1*, 2012. Consulté le: 2 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2012REN1E007>
- [283] L. Debarge, J. P. Stoquert, A. Slaoui, L. Stalmans, et J. Poortmans, « Rapid thermal oxidation of porous silicon for surface passivation », *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 1, n° 3, p. 281-285, déc. 1998, doi: 10.1016/S1369-8001(98)00039-0.
- [284] S. H. Lee, J. S. Kang, et D. Kim, « A Mini Review: Recent Advances in Surface Modification of Porous Silicon », *Materials*, vol. 11, n° 12, p. 2557, déc. 2018, doi: 10.3390/ma11122557.
- [285] R. Guerrero-Lemus et al., « Anodic oxidation of porous silicon bilayers », *J. Lumin.*, vol. 80, n° 1, p. 173-178, déc. 1998, doi: 10.1016/S0022-2313(98)00091-X.
- [286] A. Nakajima, T. Itakura, S. Watanabe, et N. Nakayama, « Photoluminescence of porous Si, oxidized then deoxidized chemically », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, n° 1, p. 46-48, juill. 1992, doi: 10.1063/1.107663.
- [287] N. Baran, S. Renka, M. Raić, D. Ristić, et M. Ivanda, « Effects of Thermal Oxidation on Sensing Properties of Porous Silicon », *Chemosensors*, vol. 10, n° 9, Art. n° 9, sept. 2022, doi: 10.3390/chemosensors10090349.
- [288] J. E. Spanier et I. P. Herman, « Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films », *Phys. Rev. B*, vol. 61, n° 15, p. 10437-10450, avr. 2000, doi: 10.1103/PhysRevB.61.10437.
- [289] F. Cassio et al., « Porosity calibration in a 4-layer porous silicon structure to fabricate a micro-resonator with well-defined refractive indices and dedicated to biosensing applications », *Opt. Mater.*, vol. 110, p. 110468, déc. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110468.
- [290] R. Kitamura, L. Pilon, et M. Jonasz, « Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature », *Appl. Opt.*, vol. 46, n° 33, p. 8118, nov. 2007, doi: 10.1364/AO.46.008118.
- [291] H. D. Yallem et al., « Sub-ppm Methane Detection with Mid-Infrared Slot Waveguides », *ACS Photonics*, vol. 10, n° 12, p. 4282-4289, déc. 2023, doi: 10.1021/acsp Photonics.3c01085.
- [292] H. Elhouichet et M. Oueslati, « The role of ambient ageing on porous silicon photoluminescence: evidence of phonon contribution », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 191, n° 1-4, p. 11-19, mai 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00130-7.
- [293] S. Sinha, N. W. Piekielek, G. L. Smith, et C. J. Morris, « Investigating aging effects for porous silicon energetic materials », *Combust. Flame*, vol. 181, p. 164-171, juill. 2017, doi: 10.1016/j.combustflame.2017.03.015.
- [294] W. Theiss, M. Arntzen, S. Hilbrich, M. Wernke, R. Arens-Fischer, et M. G. Bercher, « From Minutes to Months: Ageing of Porous Silicon Single Layers and Superlattices », *Phys. Status Solidi B*, vol. 190, n° 1, p. 15-20, juill. 1995, doi: 10.1002/pssb.2221900103.
- [295] Y. Fukuda, K. Furuya, N. Ishikawa, et T. Saito, « Aging behavior of photoluminescence in porous silicon », *J. Appl. Phys.*, vol. 82, n° 11, p. 5718-5721, déc. 1997, doi: 10.1063/1.366435.
- [296] A. D. McLachlan et F. P. Meyer, « Temperature dependence of the extinction coefficient of fused silica for CO<sub>2</sub> laser wavelengths », *Appl. Opt.*, vol. 26, n° 9, p. 1728-1731, mai 1987, doi: 10.1364/AO.26.001728.
- [297] S. M. Hu et D. R. Kerr, « Observation of Etching of n-Type Silicon in Aqueous HF Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 114, n° 4, p. 414, 1967, doi: 10.1149/1.2426612.
- [298] L. Liu, F. Lin, M. Heinrich, A. G. Aberle, et B. Hoex, « Unexpectedly High Etching Rate of Highly Doped n-Type Crystalline Silicon in Hydrofluoric Acid », *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 2, n° 9, p. P380, juill. 2013, doi: 10.1149/2.026309jss.
- [299] B. Bessaïs, H. Ezzaouia, H. Elhouichet, M. Oueslati, et R. Bennaceur, « Correlation of photoluminescence spectra and structure of porous silicon », *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 11, n° 12, p. 1815-1820, déc. 1996, doi: 10.1088/0268-1242/11/12/008.
- [300] R. S. Dariani et M. Nazari, « Comparison of stress, strain, and elastic properties for porous silicon layers supported by substrate and corresponding membranes », *J. Mol. Struct.*, vol. 1119, p. 308-313, sept. 2016, doi: 10.1016/j.molstruc.2016.04.061.
- [301] G. Maiello et al., « Light guiding in oxidised porous silicon optical waveguides », *Thin Solid Films*, vol. 297, n° 1-2, p. 311-313, avr. 1997, doi: 10.1016/S0040-6090(96)09488-6.
- [302] T. Unagami, « Intrinsic Stress in Porous Silicon Layers Formed by Anodization in HF Solution », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, n° 5, p. 1835-1838, mai 1997, doi: 10.1149/1.1837686.

- [303] T. Linnell et al., « Surface chemistry and pore size affect carrier properties of mesoporous silicon microparticles », *Int. J. Pharm.*, vol. 343, n° 1-2, p. 141-147, oct. 2007, doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.05.010.
- [304] A. Jaafar et al., « Oxidation effect on optical properties of integrated waveguides based on porous silicon layers at mid-infrared wavelength », *Photonics Nanostructures - Fundam. Appl.*, vol. 58, p. 101244, févr. 2024, doi: 10.1016/j.photonics.2024.101244.
- [305] J. J. Yon, K. Barla, R. Herino, et G. Bomchil, « The kinetics and mechanism of oxide layer formation from porous silicon formed on p-Si substrates », *J. Appl. Phys.*, vol. 62, n° 3, p. 1042-1048, août 1987, doi: 10.1063/1.339761.
- [306] R. Cheng et al., « Quantitative Analysis of Porous Silicon Nanoparticles Functionalization by <sup>1</sup>H NMR », *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 8, n° 10, p. 4132-4139, oct. 2022, doi: 10.1021/acsbomaterials.1c00440.
- [307] Y. Coffinier et al., « Decoration of silicon nanostructures with copper particles for simultaneous selective capture and mass spectrometry detection of His-tagged model peptide », *The Analyst*, vol. 139, n° 20, p. 5155-5163, oct. 2014, doi: 10.1039/c4an01056f.
- [308] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, S. Haesaert, et P. Joubert, « Optical loss study of porous silicon and oxidized porous silicon planar waveguides », *J. Appl. Phys.*, vol. 101, n° 8, p. 083110, avr. 2007, doi: 10.1063/1.2718886.
- [309] S. Soria et al., « Optical Microspherical Resonators for Biomedical Sensing », *Sensors*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, janv. 2011, doi: 10.3390/s110100785.
- [310] P. Forsberg, L. Perez, et M. Karlsson, « Enhancing Sensitivity of Mid-infrared Waveguide Spectroscopy with a High-Index Thin Film », *ACS Appl. Opt. Mater.*, vol. 1, n° 2, p. 536-543, févr. 2023, doi: 10.1021/acsaom.2c00108.
- [311] A. S. Lister, « 7 Validation of HPLC methods in pharmaceutical analysis », in *Separation Science and Technology*, vol. 6, Elsevier, 2005, p. 191-217. doi: 10.1016/S0149-6395(05)80051-0.
- [312] O. Français et H. H. Molinaro, « La microfluidique : principes physiques et mise en œuvre d'écoulements continus », p. 10.
- [313] D. R. Lide, G. Baysinger, S. Chemistry, L. I. Berger, R. N. Goldberg, et H. V. Kehiaian, « CRC Handbook of Chemistry and Physics ».
- [314] J. Zhou et al., « Detection of volatile organic compounds using mid-infrared silicon nitride waveguide sensors », *Sci. Rep.*, vol. 12, n° 1, Art. n° 1, avr. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-09597-9.
- [315] J. Hu et al., « Fabrication and testing of planar chalcogenide waveguide integrated microfluidic sensor », *Opt. Express*, vol. 15, n° 5, p. 2307-2314, mars 2007, doi: 10.1364/OE.15.002307.
- [316] C. Ranacher et al., « Mid-infrared absorption gas sensing using a silicon strip waveguide », *Sens. Actuators Phys.*, vol. 277, p. 117-123, juill. 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.05.013.
- [317] M. R. Haq, Y. K. Kim, J. Kim, J. Ju, et S. Kim, « Fabrication of all glass microfluidic device with superior chemical and mechanical resistances by glass molding with vitreous carbon mold », *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 29, n° 7, p. 075010, juill. 2019, doi: 10.1088/1361-6439/ab1f99.
- [318] P. Lakhera, V. Chaudhary, B. Bhardwaj, P. Kumar, et S. Kumar, « Development and recent advancement in microfluidics for point of care biosensor applications: A review », *Biosens. Bioelectron. X*, vol. 11, p. 100218, sept. 2022, doi: 10.1016/j.biosx.2022.100218.
- [319] X.-Y. Yu et X.-Y. Yu, *Advances in Microfluidics - New Applications in Biology, Energy, and Materials Sciences*. 2016. doi: 10.5772/60788.
- [320] B. Kuswandi, N. Nuriman, J. Huskens, et W. Verboom, « Optical sensing systems for microfluidic devices: A review », *Anal. Chim. Acta*, vol. 601, p. 141-55, nov. 2007, doi: 10.1016/j.aca.2007.08.046.
- [321] J. Luo, C. Chen, et Q. Li, « White blood cell counting at point-of-care testing: A review », *ELECTROPHORESIS*, vol. 41, n° 16-17, p. 1450-1468, 2020, doi: 10.1002/elps.202000029.
- [322] L. R. Volpatti et A. K. Yetisen, « Commercialization of microfluidic devices », *Trends Biotechnol.*, vol. 32, n° 7, p. 347-350, juill. 2014, doi: 10.1016/j.tibtech.2014.04.010.
- [323] A. Accardo, R. Courson, R. Riesco, V. Raimbault, et L. Malaquin, « Direct laser fabrication of meso-scale 2D and 3D architectures with micrometric feature resolution », *Addit. Manuf.*, vol. 22, p. 440-446, août 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.04.027.
- [324] F. C. Alimagham et al., « Cerebral Microdialysate Metabolite Monitoring using Mid-infrared Spectroscopy », *Anal. Chem.*, vol. 93, n° 35, p. 11929-11936, sept. 2021, doi: 10.1021/acs.analchem.1c01149.

- [325] H. Wan, J. Chen, C. Wan, Q. Zhou, J. Wang, et Z. Zhang, « Optofluidic microcapillary biosensor for label-free, low glucose concentration detection », *Biomed. Opt. Express*, vol. 10, n° 8, p. 3929-3937, août 2019, doi: 10.1364/BOE.10.003929.
- [326] M. N. Polyanskiy, « *Refractiveindex.info database of optical constants* », *Sci. Data*, vol. 11, n° 1, Art. n° 1, janv. 2024, doi: 10.1038/s41597-023-02898-2.
- [327] L.-H. LUU, « *Impact de gouttes de fluides à seuil : rhéologie, splash et cratères* », Université de Provence (Aix-Marseille I), 2011.
- [328] Z. Han et al., « On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 108, n° 14, p. 141106, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4945667.
- [329] M. Pi et al., « Mid-infrared ChG-on-MgF<sub>2</sub> waveguide gas sensor based on wavelength modulation spectroscopy », *Opt. Lett.*, vol. 46, n° 19, p. 4797, oct. 2021, doi: 10.1364/OL.440361.
- [330] A. Gutierrez-Arroyo et al., « Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the Mid-Infrared », *Sens. Actuators B Chem.*, vol. 242, p. 842-848, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.174.
- [331] Y. Huang et al., « Theoretical and experimental investigation of chalcogenide suspended waveguide gas sensor », *Microw. Opt. Technol. Lett.*, vol. 66, n° 1, p. e33887, 2024, doi: 10.1002/mop.33887.
- [332] M. Pi et al., « Ultra-Wideband Mid-Infrared Chalcogenide Suspended Nanorib Waveguide Gas Sensors with Exceptionally High External Confinement Factor beyond Free-Space », *ACS Nano*, vol. 17, n° 18, p. 17761-17770, sept. 2023, doi: 10.1021/acsnano.3c02699.
- [333] B. Smith, « *Organic Nitrogen Compounds IV: Nitriles* », vol. 34, p. 18-21, 44, juill. 2019.
- [334] P. H. Reinsberg et H. Baltruschat, « Potential- and cation-dependent adsorption of acetonitrile on gold investigated via surface enhanced infrared absorption spectroscopy », *Electrochimica Acta*, vol. 334, p. 135609, févr. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135609.
- [335] G. A. Carvalho et S. Pilling, « Chemical changes induced during heating of acetonitrile-rich ice pre-irradiated by X-rays and its implication in astrochemistry », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 267, p. 120495, févr. 2022, doi: 10.1016/j.saa.2021.120495.
- [336] T. L. Myers et al., « Accurate Measurement of the Optical Constants n and k for a Series of 57 Inorganic and Organic Liquids for Optical Modeling and Detection », *Appl. Spectrosc.*, vol. 72, n° 4, p. 535-550, avr. 2018, doi: 10.1177/0003702817742848.
- [337] G. M. Hale et M. R. Querry, « Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- $\mu$ m Wavelength Region », *Appl. Opt.*, vol. 12, n° 3, p. 555-563, mars 1973, doi: 10.1364/AO.12.000555.
- [338] R. Göbel, R. W. Seitz, S. A. Tomellini, R. Krska, et R. Kellner, « Infrared attenuated total reflection spectroscopic investigations of the diffusion behaviour of chlorinated hydrocarbons into polymer membranes », *Vib. Spectrosc.*, vol. 8, n° 2, p. 141-149, janv. 1995, doi: 10.1016/0924-2031(94)00045-I.
- [339] F. Waidhas et al., « Secondary Alcohols as Rechargeable Electrofuels: Electrooxidation of Isopropyl Alcohol at Pt Electrodes », *ACS Catal.*, vol. 10, n° 12, p. 6831-6842, juin 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c00818.
- [340] M. Gademmann, D. Vollmar, et R. Signorell, « Infrared spectroscopy of acetic acid and formic acid aerosols: pure and compound acid/ice particles », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 32, p. 4535-4544, août 2007, doi: 10.1039/B704600F.
- [341] S. K. A. Mudalip, Mohd. R. A. Bakar, F. Adam, et P. Jamal, « Structures and Hydrogen Bonding Recognition of Mefenamic Acid Form I Crystals in Mefenamic Acid/ Ethanol Solution », *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, p. 124-128, 2013, doi: 10.7763/IJCEA.2013.V4.277.
- [342] J. Martens et al., « Infrared ion spectroscopy: New opportunities for small-molecule identification in mass spectrometry - A tutorial perspective », *Anal. Chim. Acta*, vol. 1093, p. 1-15, janv. 2020, doi: 10.1016/j.aca.2019.10.043.

1. Sofiane Meziani, Abdallah Jaafar, Abdelali Hammouti, Loïc Bodiou, Nathalie Lorrain, Parastesh Pirasteh, Rémi Courson, Jonathan Lemaitre, Virginie Nazabal, Mohammed Guendouz, And Joel Charrier « Volume detection based on porous silicon waveguide for CO<sub>2</sub> mid-infrared spectroscopy », *Optics Express*, mars 2024, doi: 10.1364/OE.516923.
2. Abdallah Jaafar, Sofiane Meziani, Abdelali Hammouti, Parastesh Pirasteh, Loïc Bodiou, Mohammed Guendouz, Joël Charrier « Oxidation effect on optical properties of integrated waveguides based on porous silicon layers at mid-infrared wavelength », *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, vol. 58, p. 101244, févr. 2024, doi: 10.1016/j.photonics.2024.101244.
3. Rami Zegadi, Nathalie Lorrain, Sofiane Meziani, Yannick Dumeige, Loïc Bodiou, Mohammed Guendouz, Abdelouahab Zegadi, Joël Charrier, « Theoretical Demonstration of the Interest of Using Porous Germanium to Fabricate Multilayer Vertical Optical Structures for the Detection of SF<sub>6</sub> Gas in the Mid-Infrared », *Sensors*, vol. 22, no 3, p. 844, janv. 2022, doi: 10.3390/s22030844.
4. Sofiane Meziani, Loïc Bodiou, Albane Bénardais, Nathalie Lorrain, Jonathan Lemaitre, Abdelali Hammouti, Catherine Boussard-Pledel, Virginie Nazabal, Joël Charrier, « Développement d'un capteur optique intégré à base de verres de chalcogénures dans le moyen infrarouge », *JNOG 41ième édition, OPTIQUE à Nice*, du 4 au 8 juillet 2022
5. Sofiane Meziani, Abdallah Jaafar Loïc Bodiou, Nathalie Lorrain, Parastesh Pirasteh, Albane Bénardais, Abdelali Hammouti, Rémi Courson, Justin Rouxel, Jonathan Lemaitre, Catherine Boussard-Pledel, Mohammed Guendouz, Virginie Nazabal et Joël Charrier « Development of an integrated optical sensor on chalcogenide glasses and on porous silicon for the mid-infrared spectroscopy », *April 2023 - Twente, Netherlands - 24rd ECIO*
6. Sofiane Meziani, Abdallah Jaafar Loïc Bodiou, Nathalie Lorrain, Parastesh Pirasteh, Albane Bénardais, Abdelali Hammouti, Rémi Courson, Justin Rouxel, Jonathan Lemaitre, Catherine Boussard-Pledel, Mohammed Guendouz, Virginie Nazabal et Joël Charrier « Development of an integrated optical sensor on chalcogenide glasses and on porous silicon for the mid-infrared spectroscopy », *GDR NanoTeraMIR Meeting 2023 Dunkerque – 2023 May, 24-26th*
7. Loïc Bodiou, Marion Baillieul, Jonathan Lemaitre, Albane Benardais, Sofiane Meziani, Nathalie Lorrain, Yannick Dumaige, Petr Nemeč, Virginie Nazabal, Joël Charrier, “Mid-IR emission from integrated rare earth (Dy<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>)-doped chalcogenides waveguides”, *Oral Photonics Europe 2022 (04-07/04/2022, Stasbourg)*





---

**Titre :** Développement de capteurs spectroscopiques en photonique intégrée dans le moyen infrarouge

**Mots clés :** Optique intégrée, Capteur, verres de chalcogénure, silicium poreux, MIR

**Résumé :** Ces dernières années, un intérêt scientifique croissant s'est manifesté pour le développement de circuits photoniques dans le moyen infrarouge (MIR) dédiés aux applications de capteurs. La présence, dans cette plage de longueurs d'onde, des bandes d'absorption affichées par plusieurs molécules toxiques et polluantes rend les capteurs MIR bien adaptés pour répondre à une gamme diversifiée d'utilisateurs, avec divers avantages tels que des coûts de fabrication réduits et la compacité des dispositifs. Cependant, ces circuits doivent être fabriqués à partir de matériaux transparents dans le MIR. Les verres de chalcogénure (ChGs) et le silicium poreux (SiP) présentent un grand potentiel pour la conception de tels circuits. Les ChGs offrent

une large transparence allant du proche infrarouge à 20  $\mu\text{m}$ , tandis que le SiP est transparent de 1 à 8  $\mu\text{m}$ . Les ChGs peuvent être utilisés pour la spectroscopie par champ évanescent, tandis que le SiP peut améliorer l'interaction avec les molécules ciblées grâce à ses pores ouverts permettant la détection de volume. Ce travail est dédié au développement de capteurs optiques intégrés MIR à partir des deux plateformes ChGs et SiP. Les circuits optiques intégrés sont d'abord fabriqués puis caractérisés grâce à un banc optique adapté pour le MIR. Des tests de transduction sont menés pour la preuve de concept avec des analytes en phase gazeuse ou liquide pour des longueur d'onde autour de 4 et de 7  $\mu\text{m}$ .

---

**Title :** Development of Integrated Photonics Spectroscopic Sensors in the Mid-Infrared

**Keywords :** Integrated Optics, Sensor, Chalcogenide Glasses, Porous Silicon, mid-IR

**Abstract:** In recent years, there has been growing scientific interest in the development of photonic circuits in the mid-infrared (mid-IR) range dedicated to optical sensing applications. The presence of absorption bands exhibited by various toxic and polluting molecules within this wavelength range renders mid-IR sensors well-suited to cater to a diverse array of users, with various advantages such as reduced manufacturing costs and compact devices. However, these circuits must be fabricated from materials that are transparent in the mid-IR range. Chalcogenide glasses (ChGs) and porous silicon (PSi) have great potential for the design of such circuits. ChGs offer a large

transparency range from near-infrared to 20  $\mu\text{m}$ , while PSi is transparent from 1 to 8  $\mu\text{m}$ . ChGs can be used for evanescent field spectroscopy, while PSi can improve interaction with target molecules through its open pores allowing for volume detection. This work is dedicated to the development of integrated mid-IR optical sensors based on both ChGs and PSi platforms. The integrated circuits are first fabricated and then characterized using an optical bench adapted for the mid-IR. Transduction tests are conducted for proof of concept with various analytes in gas or liquid phase, targeting absorption peaks around 4 and 7  $\mu\text{m}$ .