



HAL
open science

Développement de matériaux poreux pour des applications de détection en optique intégrée dans le moyen infrarouge

Abdallah Jaafar

► **To cite this version:**

Abdallah Jaafar. Développement de matériaux poreux pour des applications de détection en optique intégrée dans le moyen infrarouge. Optique / photonique. Université de Rennes, 2024. Français. NNT : 2024URENS043 . tel-04851979

HAL Id: tel-04851979

<https://theses.hal.science/tel-04851979v1>

Submitted on 20 Dec 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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 601

Mathématiques, Télécommunications, Informatique, Signal, Systèmes,
Electronique

Spécialité : Photonique

Par

« **Abdallah JAAFAR** »

« **Développement de matériaux poreux pour des applications de
détection en optique intégrée dans le moyen infrarouge** »

Thèse présentée et soutenue à Lannion, le 14 Novembre 2024

Unité de recherche : Institut Fonctions Optiques pour les Technologies de l'Information
(FOTON – UMR CNRS 6082)

Rapporteurs avant soutenance :

Gaël Gautier Professeur des Universités, GREMAN, Université de Tours, France
Laurent A. Francis Professeur des Universités, UCLouvain, Belgique

Composition du Jury :

Examineurs :	Gaël Gautier	Professeur des Universités, GREMAN, Université de Tours, France
	Laurent A. Francis	Professeur des Universités, UCLouvain, Belgique
	Frédérique Cunin	Directrice de recherche au CNRS, ICGM, Université de Montpellier, France
	Abderraouf Boucherif	Professeur des Universités, 3IT, Université de Sherbrooke, Canada
Dir. de thèse :	Mohammed Guendouz	Maître de conférences - HDR, I. Foton, Université de Rennes, France
Co-Encadrantes :	Nathalie Lorrain	Maître de conférences, I. Foton, Université de Rennes, France
	Parastesh Pirasteh	Ingénieure de recherche, I. Foton, Université de Rennes, France

Remerciements

J'ai eu l'honneur de passer trois ans à l'Institut Foton sur le site de Lannion, au sein de l'équipe Systèmes Photoniques, pour obtenir mon doctorat de l'Université de Rennes, spécialité « *Photonique* ». Cette période restera gravée dans ma mémoire. Tout d'abord, je remercie Monsieur Mehdi Alouini, directeur de l'UMR 6082-Institut FOTON, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je remercie également Madame Monique Thual, directrice de l'équipe Système Photonique, ainsi que Monsieur Joël Charrier, directeur du groupe Optique Guidée et Capteurs, pour m'avoir intégré au sein respectivement de cette équipe et de ce groupe de l'institut FOTON. Je remercie chaleureusement les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer et de juger mes travaux. Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Gaël Gautier et Monsieur Laurent A. Francis d'avoir accepté d'être les rapporteurs, ainsi que Madame Frédérique Cunin et Monsieur Abderraouf Boucherif d'avoir examiné mes travaux. Je remercie également Madame Frédérique Cunin d'avoir présidé le jury de cette thèse. Je tiens à remercier les organismes qui ont financé cette thèse : Département Côtes d'Armor et Lannion Trégor Communauté.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à mon directeur de thèse, Monsieur Mohammed Guendouz, pour sa disponibilité, sa patience, sa gentillesse 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 co-encadrantes, Madame Nathalie Lorrain et Madame Parastesh Pirasteh, pour le temps qu'elles m'ont consacré lors de nos nombreuses discussions et réunions d'avancement, ainsi que pour leur patience et leur gentillesse. Je les remercie vivement, et en particulier Madame Lorrain et Monsieur Guendouz, pour leurs relectures et corrections des chapitres de ma thèse et de mes articles scientifiques, ainsi que pour leur expertise scientifique qu'ils ont généreusement partagée avec moi. Je tiens également à remercier Monsieur Charrier pour les échanges enrichissants que j'ai pu avoir avec lui et également pour les corrections qu'il a apportées à mon manuscrit de thèse et aussi à l'article scientifique. Je tiens aussi à remercier Monsieur Loïc Bodiou pour les échanges scientifiques.

Je tiens à adresser mes remerciements à mon collègue Sofiane Meziani pour ses travaux rigoureux sur la caractérisation optique dans les régions spectrales Proche-IR et Moyen-IR (banc optique), qui ont été réalisés pendant ce travail. Je remercie également mon collègue Abdelali Hammouti et Madame Parastesh Pirasteh pour leur travail rigoureux en salle blanche (Plateforme CCLO) sur la fabrication des guides d'onde optiques intégrés. Je les remercie beaucoup, pour le temps qu'ils m'ont consacré lors de nos discussions scientifiques et pour avoir répondu à mes questions. Je tiens à remercier vivement Monsieur Philippe Rochard pour son travail concernant la conception et la réalisation de la cellule électrochimique utilisée pendant la thèse pour le développement du germanium poreux. Je remercie Madame Estelle Queau pour son aide à l'utilisation de la spectroscopie FTIR à l'IUT de Lannion. Je remercie également Madame Julie Le Pouliquen (Plateforme NanoRennes) pour les analyses MEB à haute résolution. Je remercie aussi toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à ce travail, notamment Monsieur Jonathan Lemaitre et Monsieur Sébastien Lobo. Je remercie également Monsieur Erwan Le Bigot et Monsieur Benoit Le Dez du service technique pour leurs aides précieuses. 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, Sofiane et Nouhaila.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour son soutien indéfectible.

Tableau des matières

Introduction générale	1
Chapitre 1 : État de l'art.....	5
1.1. Matériaux poreux nanostructurés pour des applications de capteurs optiques dans le moyen infrarouge.....	7
1.1.1. Formation du silicium poreux (SiP).....	7
1.1.1.1. Anodisation électrochimique	9
1.1.1.1.1. Morphologies du SiP.....	9
1.1.1.1.2. Effet de la densité de courant et de la concentration d'HF sur la porosité d'une couche poreuse.....	10
1.1.1.1.3. Effet de la température sur la porosité d'une couche poreuse.....	11
1.1.1.1.4. Contrôle de l'épaisseur d'une couche poreuse.....	12
1.1.1.1.5. Orientation cristallographique spécifique	13
1.1.2. Développement du germanium poreux (GeP).....	15
1.1.2.1. Gravure électrochimique bipolaire (BEE)	16
1.1.2.1.1. Méthode de gravure CBEE et FBEE.....	17
1.1.2.1.1.1. Morphologie : Méthode CBEE	18
1.1.2.1.1.2. Morphologie : Méthode FBEE.....	21
1.2. Capteurs optiques intégrés	24
1.2.1. Transducteurs optiques intégrés	25
1.2.1.1. Structures guidantes	25
1.2.1.2. Structures interférométriques : Young et Mach-Zehnder	27
1.2.1.3. Micro-résonateurs	28
1.2.1.4. Structures multicouches : Miroir de Bragg et microcavité	29
1.2.2. Modes de détection	32
1.3. Domaine spectral de détection : le MIR.....	34
1.4. Transducteur optique fonctionnant dans le MIR.....	35
1.4.1. Détection par mode évanescent.....	35
1.4.2. Détection en mode volumique	38
1.5. Conclusion	39
1.6. Objectifs de la thèse	41
Chapitre 2 : Elaboration et caractérisations des matériaux poreux pour la fabrication de guides d'onde optiques intégrés	43

2.1.	Elaboration de matériaux poreux par la gravure électrochimique	44
2.1.1.	Méthode d'obtention du silicium poreux	45
2.1.2.	Méthode d'obtention du germanium poreux.....	46
2.2.	Elaboration des multicouches poreuses	48
2.2.1.	Fabrication d'un guide d'onde plan	49
2.2.2.	Fabrication d'un miroir de Bragg.....	50
2.3.	Caractérisations des couches poreuses.....	51
2.3.1.	Microscopie électronique à balayage	51
2.3.2.	Spectroscopie PIR et MIR.....	52
2.3.3.	Oxydation du silicium poreux.....	53
2.3.4.	Détermination de l'indice effectif et de la porosité d'une couche poreuse	55
2.3.4.1.	Application du modèle au SiP : non oxydé, partiellement ou totalement oxydé ..	56
2.3.4.2.	Application du modèle au GeP	58
2.3.5.	Fabrication d'un guide d'onde ridge en matériaux poreux	59
2.3.5.1.	Conception d'un guide d'onde ridge.....	59
2.3.5.1.1.	Détermination du facteur de confinement externe	60
2.3.5.1.2.	Cartographie : choix des dimensions du guide ridge	61
2.3.5.2.	Elaboration technologique	62
2.3.6.	Caractérisation optique dans le MIR : Banc optique.....	63
2.3.6.1.	Mesure des pertes optiques à l'aide de la méthode « cutback ».....	64
2.4.	Conclusion	65
Chapitre 3 : Elaboration de guides d'onde en silicium poreux pour des applications de détection dans le MIR		67
3.1.	Paramètres d'anodisation	70
3.2.	Silicium poreux développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé	70
3.2.1.	Etude de monocouches poreuses en silicium.....	71
3.2.1.1.	Caractérisation morphologique	71
3.2.1.2.	Etude de la vitesse de gravure.....	72
3.2.1.3.	Indice de réfraction et porosité.....	73
3.2.1.3.1.	Effet de la densité de courant	73
3.2.1.3.2.	Effet de la concentration d'HF dans l'électrolyte	74
3.2.2.	Fabrication d'un guide d'onde plan en SiP	75
3.2.2.1.	Design : cartographie	75
3.2.2.2.	Elaboration des guides d'onde plans.....	76
3.2.2.3.	Caractérisations optiques	77
3.3.	Silicium poreux développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé.....	78

3.3.1.	Etude de monocouches poreuses en silicium	78
3.3.1.1.	Elaboration des monocouches de SiP	79
3.3.1.2.	Caractérisation morphologique	79
3.3.1.3.	Indice de réfraction et porosité.....	81
3.3.2.	Etude de l'oxydation de monocouches poreuses	83
3.3.2.1.	Effet d'oxydation sur les propriétés optiques du SiP dans le MIR	83
3.3.2.2.	Effet d'oxydation sur la porosité et l'indice du SiP dans le MIR.....	85
3.3.2.3.	Effet d'oxydation sur la propriété structurale d'une couche de SiP	88
3.3.3.	Fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP.....	90
3.3.3.1.	Design : cartographie et dimension du guide d'onde	90
3.3.3.2.	Elaboration des guides d'onde ridges	92
3.3.4.	Applications et détection.....	93
3.3.4.1.	Démonstration expérimentale de la propagation de la lumière dans le MIR	93
3.3.4.2.	Mesure des pertes optiques à l'aide de la méthode « cutback ».....	94
3.3.4.3.	Effet d'oxydation sur la propagation de la lumière dans le MIR	96
3.3.4.4.	Détection de CO ₂ dans le MIR.....	97
3.4.	Conclusion	100
Chapitre 4 : Développement et caractérisation du germanium poreux pour des applications de capteurs dans le MIR.....		103
4.1.	Etude de monocouches de GeP.....	105
4.1.1.	Paramètres de gravure électrochimique bipolaire	105
4.1.2.	Nécessité d'un revêtement d'or sur la face arrière des substrats de germanium.....	106
4.1.3.	Elaboration par la méthode CBEE et caractérisations morphologiques et optiques de monocouches poreuse en germanium	107
4.1.3.1.	Effet de la concentration d'HF.....	107
4.1.3.2.	Etude de la durée t_{an} et t_{cath}	109
4.1.3.3.	Effet de la densité de courant.....	111
4.1.3.4.	Effet de la durée de gravure	113
4.1.3.5.	Indice de réfraction et porosité.....	114
4.1.4.	Elaboration par la méthode FBEE et caractérisations morphologique et optiques de monocouches poreuse en germanium	115
4.1.4.1.	Paramètres initiaux pour le développement des couches de GeP	115
4.1.4.2.	Etude de la densité de courant sur la formation d'une couche de GeP	116
4.1.4.3.	Etude de la durée de gravure sur l'homogénéité d'une couche de GeP	118
4.1.4.4.	Réduction de la passivation durant le régime cathodique (J_{cath} et t_{cath})	120
4.1.4.5.	Indice de réfraction et porosité.....	121
4.1.5.	Conclusion pour les monocouches par CBEE et FBEE.....	122

4.2. Applications utilisant le germanium poreux	122
4.2.1. Etude théorique de la conception d'un guide ridge en GeP à 7.7 μm	123
4.2.2. Miroir de Bragg en GeP	124
4.2.2.1. Etude théorique	124
4.2.2.2. Etude expérimentale.....	127
4.3. Conclusion	129
Conclusion générale et perspectives	133
Références.....	l

Tableau des figures

Figure 1–1 : Liste des matériaux les plus couramment utilisés pour la réalisation de guides d'onde optiques transmettant dans le MIR [1].....	5
Figure 1.1–1 : Images MEB en vues de dessus des couches de SiP préparées par anodisation électrochimique avec différentes morphologies : nanoporeuse [37], mésoporeuse [38] et macroporeuse [39].....	10
Figure 1.1–2 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant anodique et de la concentration d'HF d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de Si de type P ⁺ [44].	11
Figure 1.1–3 : Variation de la porosité en fonction de la température de l'électrolyte : (a) basses températures [48] ; (b) hautes températures [49].	12
Figure 1.1–4 : Variation de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de silicium de type P ⁺ [44].....	12
Figure 1.1–5 : Images MEB, vues en tranches, des couches de SiP développées à partir des substrats de silicium avec différentes orientations cristallographiques spécifiques : (a) (100) et (b) (111) [51].	13
Figure 1.1–6 : Présentation schématique du principe de l'alternance des courants anodique et cathodique dans la gravure électrochimique bipolaire (BEE).....	16
Figure 1.1–7 : Présentation schématique du principe des méthodes CBEE (a) et FBEE (b).	17
Figure 1.1–8 : Variation de la vitesse de gravure et de la porosité en fonction de la densité de courant des couches de GeP formées par les méthodes CBEE et FBEE [78].....	18
Figure 1.1–9 : (a) Schémas explicatifs de la formation d'une morphologie spongieuse. (b) Image MEB vue en tranche d'une couche de GeP avec une morphologie spongieuse [75].	19
Figure 1.1–10 : Schémas représentant les étapes de la formation des pores en morphologie de branches latérales [75].	20
Figure 1.1–11 : Images MEB, vues en tranche, de deux couches de GeP développées à partir d'un substrat de Ge type-P avec une morphologie : (a) « arête de poisson » ($J_{an} = J_{cath} = 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an}/t_{cath} = 1 \text{ s}/0.43 \text{ s}$) et (b) « sapin » ($J_{an} = J_{cath} = 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an}/t_{cath} = 1 \text{ s}/0.38 \text{ s}$) [75].	20
Figure 1.1–12 : Image MEB, vue en tranche, d'une couche de GeP développée à partir d'un substrat de Ge de type P, contenant trois morphologies différentes en fonction de la profondeur (en épaisseur) : « éponge », « arête de poisson » puis « sapin » ; ($J_{an} = J_{cath} = 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an}/t_{cath} = 1 \text{ s}/0.5 \text{ s}$) [75].	21
Figure 1.1–13 : Image MEB, vues en tranche, des couches de GeP avec des morphologies spongieuses et/ou tubulaires, développées avec une densité de courant anodique de a) 15, b) 20, c) 25, et d) 30 mA/cm ² [82].....	22
Figure 1.2–1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur.....	24
Figure 1.2–2 : Image schématique d'une structure guidante : (a) fibre optique, (b) guide d'onde optique « ridge ».	26
Figure 1.2–3 Images schématiques et MEB des guides d'onde intégrés les plus couramment utilisés dans la détection optique: « ridge » [4], « rib » [94] et « slot » [95].	26
Figure 1.2–4 : Comparaison des propriétés optiques des trois guides d'onde les plus couramment utilisés dans le domaine de détection [19].	27
Figure 1.2–5 : (a) Schéma de l'interféromètre Mach-Zehnder basé sur un guide d'onde optique intégré [100]. (b) Spectre de transmittance du capteur IMZ : les courbes bleue et rouge correspondent respectivement aux spectres de référence et de présence de l'analyte [101].	27

Figure 1.2–6 : Schéma des modes de propagation du rayonnement dans un micro-résonateur circulaire en fonction de la configuration de la cavité résonante : (a) Modes guidés dans un anneau ; (b) Modes de galerie dans un microdisque.....	28
Figure 1.2–7 : Principe de la détection utilisant un micro-résonateur circulaire [19].....	29
Figure 1.2–8 : Schéma, vue en tranche, d'un miroir de Bragg.	30
Figure 1.2–9 : Ajustement du spectre de réflectance théorique au spectre expérimental d'un miroir de Bragg [112].	30
Figure 1.2–10 : Schéma, vue en tranche, d'une microcavité.	31
Figure 1.2–11 : Ajustement du spectre de réflectance théorique au spectre expérimental d'une microcavité [115].	31
Figure 1.2–12 : (a) Schéma de principe de détection en mode évanescent. (b) Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde : courbe de référence en bleu et pics d'absorption en jaune correspondants aux molécules à détecter [121].	32
Figure 1.2–13 : Détection en mode volumique dans un guide d'onde optique : (a) matériau poreux [111], (b) structure « slot » [122].	33
Figure 1.2–14 : (a) Résultats expérimentaux des spectres de transmission pour un μ -résonateur en SiP : courbe noire correspond à de l'eau désionisée (0 g/L) et la courbe rouge correspond à une solution aqueuse de glucose (15 g/L). (b) La variation du décalage $\Delta\lambda$ en fonction de la variation de l'indice de réfraction dans la couche de superstrat du μ -résonateur en SiP pour trois concentrations différentes de glucose [110].	34
Figure 1.3–1 : Spectres d'absorption des espèces atmosphériques (HITRAN) [133].	35
Figure 1.4–1 : (a) Image MEB, vue en tranche, d'une microcavité en SiP ; (b) Spectre de réflectance d'une microcavité en SiP dans le MIR [150].	38
Figure 1.4–2 : Spectre de réflectance d'une microcavité asymétrique en GeP : (a) sans gaz et (b) avec une concentration de 1000 ppm de SF ₆ dans l'air [151].	39
Figure 2.1–1 : a) Présentation schématique et b) image de la cellule électrochimique utilisée pendant la thèse.	44
Figure 2.1–2 : Présentation de deux masques utilisés pour le développement de matériaux poreux. ...	45
Figure 2.1–3 : Diagramme des étapes de la gravure électrochimique du silicium selon le modèle de Lehmann et Gosele [155].	46
Figure 2.1–4 : Schéma explicatif du mécanisme de la gravure électrochimique bipolaire (BEE).	47
Figure 2.2–1 : (a) Schéma du principe de développement des multicouches en silicium poreux ; (b) Diagramme du changement des densités de courant (J) appliquées en fonction du temps (t).	49
Figure 2.2–2 : Principe de la fabrication d'un guide d'onde plan en silicium poreux.	49
Figure 2.2–3 : Schéma de principe de la fabrication d'un miroir de Bragg en silicium poreux.	50
Figure 2.3–1 : Exemple de deux images MEB : (a) vue en tranche (b) vue de dessus (haute résolution) d'une couche de silicium poreux développée à partir d'un substrat de silicium de type P ⁺	51
Figure 2.3–2 : Principe de la mesure de la réflectance sur une couche poreuse par spectroscopie.	52
Figure 2.3–3 : Un exemple d'un spectre de la réflectance pour une monocouche de SiP avec 5 μm d'épaisseur dans la région spectrale : (a) PIR et (b) MIR.	53
Figure 2.3–4 : Diagramme de température pour le traitement d'oxydation des couches de SiP.	54
Figure 2.3–5 : Images schématiques, vues en tranche, d'une couche de SiP : (a) non oxydé, (b) partiellement oxydé et (c) complètement oxydé (silice poreuse).	54
Figure 2.3–6 : Images MEB, vues en tranche, pour une couche de SiP développée avec $J = 100 \text{ mA/cm}^2$: (a) non-oxydée et (b) oxydée totalement à 900 °C.	55
Figure 2.3–7 : (a) Ajustement des courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde dans la région spectrale du MIR du silicium. (b) Courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe de la silice.	57

Figure 2.3–8 : Exemple d’ajustement des spectres théorique et expérimental dans le MIR, d’une couche de silicium poreuse après oxydation partielle à 600°C.....	58
Figure 2.3–9 : Ajustement des courbes de l’indice de réfraction du germanium en fonction de la longueur d’onde dans la région spectrale : (a) PIR et (b) MIR.....	59
Figure 2.3–10 : Présentation schématique du facteur de confinement externe dans un guide d’onde ridge en matériau poreux.....	60
Figure 2.3–11 : Cartographie schématique des zones de propagation modale pour un guide d’onde ridge.....	61
Figure 2.3–12 : Schéma des différentes étapes du processus de photolithographie standard.....	62
Figure 2.3–13 : (a) Photo schématique du banc optique MIR utilisé dans cette thèse ; (b) Couplage de lumière MIR au guide d’onde ridge (vue de dessus).....	63
Figure 2.3–14 : Principe de la méthode du « cutback ».....	64
Figure 2.3–15 : (a) Photo vue de dessus des guides d’onde ridges en SiP de différentes longueurs ; (b) Présentation schématique de la structure d’un guide d’onde ridge vue de dessus.....	65
Figure 3.2–1 : Image MEB, vue en tranche, d’une couche de SiP développée à partir d’un substrat de Si type P ⁻	71
Figure 3.2–2 : Profils d’épaisseur pour deux monocouches de SiP développées avec différents contacts électriques entre l’échantillon et l’anode : (a) goutte d’Ag et (b) revêtement d’or suivi d’une goutte d’Ag, déposé sur la face arrière de l’échantillon (substrat P ⁻ (2–10 Ω.cm))......	72
Figure 3.2–3 : Variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant et de la concentration d’HF dans l’électrolyte.....	73
Figure 3.2–4 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant, pour des couches de SiP développées à partir du substrat de Si dopé P ⁻ (2–10 Ω.cm).....	74
Figure 3.2–5 : (a) Variation de la porosité en fonction de la concentration HF. (b) Dispersion de l’indice de réfraction en fonction de la concentration d’HF dans le MIR.....	75
Figure 3.2–6 : Cartographie des zones de propagation modale à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ en fonction de la dimension du guide d’onde ridge en SiP en mode : (a) TE et (b) TM.....	76
Figure 3.2–7 : (a) Image MEB vue en tranche et (b) profil de l’épaisseur d’une bicouche poreuse de silicium (guide plan).....	77
Figure 3.2–8 : Réponse du détecteur en sortie du guide plan dans le PIR à la longueur d’onde de 1.55 μm	78
Figure 3.3–1 : Image MEB (a) vue en tranche et (b) vue de dessus (haute résolution) d’une couche poreuse en silicium développée avec une densité de courant de 50 mA/cm ² (P ₅₀).....	80
Figure 3.3–2 : (a) Profil d’épaisseur d’une couche de silicium poreuse développée à partir d’un substrat de silicium fortement dopé avec une densité de courant de 50 mA/cm ² (P ₅₀) ; (b) Photo d’un échantillon de silicium poreux.....	80
Figure 3.3–3 : Vitesse de gravure en fonction de la densité de courant anodique.....	81
Figure 3.3–4 : Spectres de réflectance théoriques ajustés aux spectres expérimentaux dans le MIR pour des couches de SiP développées à différentes densités de courant (substrat P ⁺ (0.005 Ω.cm)).....	82
Figure 3.3–5 : (a) Porosité en fonction de la densité de courant ; (b) Dispersion de l’indice de réfraction pour les couches de SiP développées à différentes densités de courant dans le MIR.....	83
Figure 3.3–6 : Ajustement des spectres expérimentaux et théoriques dans la gamme spectrale du MIR de la couche de SiP (substrat P ⁺ (0.005 Ω.cm)) développée avec 50 mA/cm ² : (a) non-oxydée, (b) pré-oxydée à 300 °C, (c) partiellement oxydée à 600 °C et (d) complètement oxydée à 900 °C.....	84
Figure 3.3–7 : (a) Variation de la porosité en fonction de la température d’oxydation et de la densité de courant ; (b) Variation de la fraction volumique de silice en fonction de la porosité initiale (avant oxydation) et du traitement thermique, pour les couches de SiP à base de Si fortement dopé.....	85

Figure 3.3–8 : Dispersion de l'indice de réfraction pour les couches de SiP (P ₃₀ , P ₅₀ , P ₈₀ et P ₁₀₀) ayant différentes porosités en fonction de la longueur d'onde : (a) non oxydé, (b) pré-oxydé, (c) partiellement et (d) totalement oxydé.	86
Figure 3.3–9 : Partie imaginaire k(n) de la silice dans le MIR en fonction du traitement d'oxydation pour une couche de SiP (substrat P ⁺ (0.005 Ω.cm)) développée avec 50 mA/cm ²	87
Figure 3.3–10 : Degré d'oxydation en fonction de la porosité initiale (P _{ini}) et de la température d'oxydation, pour les couches de SiP d'intérêts (P ₃₀ , P ₅₀ , P ₈₀ et P ₁₀₀).....	87
Figure 3.3–11 : Expansion de l'épaisseur des couches de SiP (P ₃₀ , P ₅₀ , P ₈₀ et P ₁₀₀) après une oxydation complète en fonction de la porosité initiale.	88
Figure 3.3–12 : Cartographie des zones de propagation modale à λ = 4.3 μm en fonction de la dimension du guide d'onde ridge en SiP (substrat P ⁺ (0.005 Ω.cm)) en mode : (a) TE et (b) TM.	91
Figure 3.3–13 : Image capturée par le logiciel FIMWAVE simulant la condition de propagation de la lumière monomode à travers le guide d'onde ridge (P ₅₀ /P ₁₀₀) fabriqué.....	91
Figure 3.3–14 : Images MEB, vues en tranche : (a) d'un guide plan et (b) d'un guide d'onde ridge en SiP.....	93
Figure 3.3–15 : (a) Figure schématique de la propagation de la lumière à travers le guide d'onde ridge en SiP ; (b) Propagation de la lumière dans le MIR : Mesure expérimentale avant et après attaque d'HF.....	94
Figure 3.3–16 : Pertes optiques pour le guide d'onde ridge en SiP : Juste après la fabrication (courbe noire) et après attaque d'HF (courbe bleue).....	95
Figure 3.3–17 : Coefficient d'absorption des porteurs libres de charges dans le substrat de silicium fortement dopé [183].....	95
Figure 3.3–18 : (a) Evolution des pertes optiques pour un guide d'onde ridge en SiP et en fonction du traitement d'oxydation ; (b) Pertes d'absorption de la silice dans le MIR (3.90 – 4.35 μm).....	96
Figure 3.3–19 : Image prise avec une caméra PIR, montrant une tache de lumière propagée à la longueur d'onde de 1.55 μm à travers le guide ridge complètement oxydé à 900 °C.	97
Figure 3.3–20 : (a) Photographie de la cellule en PDMS ; (b) Image, vue de dessus, du montage expérimental utilisé pendant la thèse pour la détection de CO ₂ gazeux.....	98
Figure 3.3–21 : (a) Schéma de la détection volumique du guide d'onde ridge en SiP ; (b) Spectres de transmission normalisés pour différentes concentrations de CO ₂	98
Figure 4.1–1 : Images MEB, vues en tranche (I) et en surface/tilt 45° (II) d'une couche de GeP développée : (a) avec revêtement d'or et (b) sans revêtement d'or sur la face arrière du substrat de germanium ; 48 % d'HF, J _{an} = J _{cath} = ± 2 mA/cm ² , t _{an} = 1 s, t _{cath} = 2 s et une durée totale de 60 minutes.....	106
Figure 4.1–2 : Images MEB, vues en tranche (I), et des profils d'épaisseur (II) des couches de GeP développées avec différentes concentrations d'HF dans l'électrolyte : (a) 48 %, (b) 40 % et (c) 35 % ; J _{an} = J _{cath} = ± 2 mA/cm ² , t _{an} = 1 s, t _{cath} = 2 s et une durée totale de 60 minutes.....	108
Figure 4.1–3 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface/tilt45° (II), et des profils d'épaisseur (III) des monocouches de GeP développées avec différentes durées cathodiques et anodiques : (a) t _{an} = t _{cath} = 1 s et (b) t _{an} = 0.5 s et t _{cath} = 0.25 s ; J _{an} = J _{cath} = ± 2 mA/cm ² , [HF] = 48 % pour une durée totale de 60 minutes.	110
Figure 4.1–4 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface (II), et les profils d'épaisseurs (III) des couches de GeP développées avec différentes densités de courant : (a) J _{an} = J _{cath} = ± 1.4 mA/cm ² et (b) J _{an} = J _{cath} = ± 2.4 mA/cm ² ; t _{an} = 1 s, t _{cath} = 2 s, [HF] = 48 %, et une durée totale de 60 minutes.	112
Figure 4.1–5 : Images MEB, vues en tranche, et de surface d'une couche de GeP développé pendant 120 minutes ; J _{an} = J _{cath} = ± 1.4 mA/cm ² , t _{an} = 1 s, t _{cath} = 2 s, [HF] = 48 %.....	113
Figure 4.1–6 : Ajustement des spectres de réflectance théoriques aux spectres expérimentaux pour les échantillons : (a) P _{1.4} et (b) P ₂	114

Figure 4.1–7 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface (II) des couches de GeP développées avec différentes densités de courant : (a) 6 mA/cm ² , (b) 10 mA/cm ² et (c) 15 mA/cm ² ; [HF] = 40 %, t _{an} = 100 ms, t _{cath} = 50 ms et une durée totale de 40 minutes.	117
Figure 4.1–8 : Profil d'épaisseur d'une couche de GeP développée avec la condition de gravure P ₁₀ ; [HF] = 40 %, J _{an} = J _{cath} = ± 10 mA/cm ² t _{an} = 100 ms, t _{cath} = 50 ms et une durée totale de 40 minutes.	118
Figure 4.1–9 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface (II) des couches de GeP développées à différentes durées totales de gravure : (a) 20, (b) 40 et (c) 60 minutes ; Avec J _{an} = J _{cath} = ± 10 mA/cm ² , t _{an} = 100 ms, t _{cath} = 50 ms et [HF] = 40 %.....	119
Figure 4.1–10 : Images MEB, vues en tranche, des deux monocouches poreuses développées avec différentes conditions de gravure : (a) GeP 1 et (b) GeP 2.	121
Figure 4.1–11 : Ajustement des spectres de réflectance théorique au spectre expérimental pour les échantillons P ₁₀	121
Figure 4.2–1 : Cartographie des zones de propagation modale à λ = 7.7 μm en fonction de la dimension du guide d'onde ridge en GeP en mode TE ; (b) Étendue du mode optique se propageant dans le guide d'onde ridge en GeP d'intérêt.	123
Figure 4.2–2 : Schéma d'un miroir de Bragg avec un motif constitué des couches de GeP (A et B) répété N fois.	124
Figure 4.2–3 : (a) Schéma d'un miroir de Bragg en GeP avec un motif constitué des couches (P ₂ – P _{1,4}) répété 4 fois (N = 4) ; (b) Spectre de réflectance théorique d'un miroir de Bragg en GeP dans la région spectrale du MIR autour de la longueur d'onde de 4.3 μm.....	126
Figure 4.2–4 : (a) Schéma d'un miroir de Bragg en GeP simulé avec un motif (P ₂ – P _{1,4}) répété 4 fois ; (b) Spectre de réflectance théorique d'un miroir de Bragg en GeP dans la région spectrale du PIR autour de la longueur d'onde de 1.55 μm.	127
Figure 4.2–5 : Images MEB : (a) vue en tranche et (b) vue de surface du miroir de Bragg fabriqué pour le PIR.	128
Figure 4.2–6 : Profil d'épaisseur du miroir de Bragg fabriqué pour le PIR.....	128
Figure 4.2–7 : Spectre de réflectance expérimental d'un miroir de Bragg en GeP fonctionnant dans le PIR.	129

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la pollution de l'air, l'eau et le sol a considérablement augmenté en raison des activités humaines telles que l'industrie, la production d'énergie, la production agricole intensive et les transports. Ces molécules polluantes sont très dangereuses pour l'environnement et ainsi pour la santé humaine. Par exemple, l'augmentation de la concentration de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère peut avoir de nombreux effets négatifs sur l'environnement, notamment le changement climatique. Ce phénomène climatique peut avoir un certain nombre d'effets, tels qu'un déclin significatif de la population de plus de 800 espèces dans différents écosystèmes [1], et un million d'espèces végétales et animales menacées d'extinction dans l'environnement [2].

Cependant, pour lutter contre les effets de la pollution sur l'environnement et la santé humaine, il faut d'abord détecter ces molécules polluantes. La détection des molécules polluantes est un défi permanent pour la protection de notre environnement et de notre santé. Elle permet d'identifier les sources de pollution, de surveiller les mesures de pollution et de mettre en œuvre des mesures correctives pour réduire les émissions. De plus, la connaissance de la distribution et de la concentration des polluants dans l'environnement fournit des informations précises pour les études scientifiques et l'évaluation des risques pour la santé, et est également utile pour orienter les politiques environnementales et réglementaires.

En effet, la plupart des molécules polluantes présentes dans l'eau, l'air et l'environnement ont une bande d'absorption dans la gamme spectrale de moyen infrarouge (MIR), d'une longueur d'onde variant de 2 à 20 μm [3]. Ceci rend le développement de capteurs optiques fonctionnant dans la région spectrale du MIR particulièrement intéressant pour la détection de molécules polluantes. D'autre part, la miniaturisation d'un capteur optique basé sur la photonique intégrée fonctionnant dans la région spectrale du MIR, a fait l'objet d'études approfondies ces dernières années. Un capteur optique intégré se caractérise par différentes caractéristiques telles que : compacité, faible coût, réponse optique élevée, grande sensibilité, limite de détection basse et une sélectivité élevée, qui ne sont pas affectées par d'autres facteurs environnementaux tels que les effets thermiques, chimiques ou mécaniques.

Deux types de transducteurs optiques intégrés ont été proposés pour les applications de détection de molécules. La première génération est basée sur des matériaux massifs, permettant une détection en mode évanescent (ou de surface). La deuxième génération est basée sur des matériaux nanostructurés, permettant une détection volumique. Dans le cas d'une détection en mode évanescent, le transducteur optique est basé sur un matériau massif. La lumière propagée n'interagit que par sa partie évanescente avec les molécules présentes à proximité de la surface du guide d'onde. Tandis que, dans le cas d'une détection volumique, le transducteur optique est basé sur des matériaux poreux. Dans ce cas, les molécules à détecter peuvent pénétrer dans les pores et donc la lumière propagée n'interagit pas seulement avec les molécules cibles par la partie évanescente, mais aussi par la partie du champ dans la couche guidante et par la partie de l'onde évanescente dans la couche de superstrat (de la surface) et de confinement. Cela conduit à une plus grande interaction entre la lumière et les molécules à détecter, ce qui améliore significativement la capacité à détecter un très petit nombre de molécules avec une grande sensibilité. Par conséquent, une amélioration des performances d'un capteur optique intégré pour

la détection de molécules polluantes, est ainsi observée.

Ce travail de thèse porte sur le développement d'un transducteur optique intégré fonctionnant dans le domaine du MIR, à base de silicium poreux (SiP) ou de germanium poreux (GeP). Un transducteur optique est considéré comme la partie centrale d'un capteur optique intégré, à partir duquel des molécules cibles peuvent être détectées. Un transducteur optique en SiP permet une détection de molécules polluantes dans la plage de mesure de la longueur d'onde du MIR à 7.7 μm . Tandis qu'un guide d'onde optique en GeP servira à étendre cette plage jusqu'à la longueur d'onde de 14 μm , du fait de la grande transparence intrinsèque du germanium.

Dans le cadre de cette thèse, un guide d'onde ridge en SiP sera développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé pour la détection de CO_2 autour de la longueur d'onde de 4.3 μm . Le silicium est un matériau qui s'oxyde facilement à l'air et à température ambiante, ce qui donne une structure poreuse instable, limitant ainsi les performances des capteurs optiques intégrés en SiP. La stabilisation des structures de SiP peut être réalisée en formant une fine couche d'oxyde sur sa surface interne à l'aide d'un processus d'oxydation, car la silice (SiO_2) présente une bonne stabilité chimique. Pour cette raison, des études sur l'effet des traitements thermiques sur les propriétés optiques d'un guide d'onde ridge en SiP seront réalisées dans la suite. L'intérêt de l'étude d'oxydation du SiP est de stabiliser la structure poreuse du silicium et ainsi de trouver le taux d'oxydation optimal qui permettra à la lumière incidente de se propager dans le guide d'onde ridge en SiP. Ensuite, nous contribuerons à la conception de la fabrication d'un guide d'onde optique en SiP développé à partir d'un substrat de Si faiblement dopé, afin d'augmenter la plage de détection dans le domaine du MIR jusqu'à la longueur d'onde de 7.7 μm . Ce type de substrat se caractérise par une faible concentration des porteurs de charges, ce qui permet d'éviter les fortes pertes optiques dues à l'absorption de ces porteurs de charges. Enfin, dans ce travail, nous avons également élaboré des monocouches poreuses en germanium par la méthode de gravure électrochimique bipolaire. L'intérêt de cette étude est de développer un transducteur optique intégré en GeP, afin d'augmenter la plage de détection de molécules dans la région spectrale du MIR au-delà de la longueur d'onde de 8 μm .

Ce manuscrit comprend quatre chapitres, suivis d'une conclusion générale sur le travail accompli pendant la thèse et des perspectives possibles.

- Concernant le premier chapitre, je présenterai la bibliographie du SiP et du GeP, produits par anodisation électrochimique et gravure électrochimique bipolaire, respectivement. J'aborderai ainsi les effets des paramètres de gravure électrochimique sur la morphologie de ces deux types de matériaux. Ensuite, les différentes structures, types et fonctionnements des capteurs optiques intégrés à base de matériaux transparents dans le MIR seront expliqués en détail, ainsi que les deux modes de détection, par onde évanescente ou en volume. Enfin, l'état de l'art relatif à la détection de molécules dans le MIR en utilisant des guides d'onde optiques intégrés sera également présenté.
- Dans le 2^{ème} chapitre, je présenterai les techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux poreux (SiP ou GeP). Ensuite, les mécanismes d'anodisation et de gravure électrochimique bipolaire utilisés pour la production de SiP et de GeP seront également présentés, respectivement. Les conditions expérimentales pour étudier l'effet d'oxydation du SiP dans le MIR seront introduites. Puis, la méthode de détermination de la porosité et de l'indice de réfraction des couches poreuses en utilisant le modèle de Bruggeman sera détaillée. Les conceptions théoriques et réalisations

expérimentales d'un guide d'onde optique ridge en matériaux poreux seront également détaillées. Enfin, les méthodes utilisées au cours de la thèse pour réaliser les caractérisations optiques dans le MIR : un banc optique MIR et la méthode du « cutback », seront présentées.

- Ensuite dans le troisième chapitre, je présenterai le travail expérimental sur le silicium poreux réalisé dans le cadre de la thèse. Deux substrats de silicium de type P ont été utilisés : faiblement et fortement dopés. Dans un premier temps, des études sur le développement du SiP par anodisation électrochimique, développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé seront exposées. La conception expérimentale d'un guide d'onde ridge en SiP sera présentée et ensuite des caractérisations optiques sur le guide réalisé seront effectuées. Dans la deuxième partie de ce chapitre, des études sur le développement du SiP par anodisation électrochimique, développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé seront présentées. Une étude sur les effets de l'oxydation sur la structure et les propriétés optiques des monocouches de SiP aussi sera effectuée. Ensuite, les conditions théoriques et expérimentales de développement d'un guide d'onde optique ridge en SiP seront détaillées. Puis, une démonstration expérimentale de la propagation de la lumière et de la détermination des pertes optiques dans le MIR à travers le guide d'onde développé sera réalisée. L'effet de l'oxydation sur les propriétés optiques d'un guide d'onde ridge en SiP sera présenté. Enfin, un test de transduction sur la détection de CO₂ dans le MIR autour de la longueur d'onde de 4.3 μm sera réalisé.

- Enfin, dans le dernier chapitre de ce manuscrit, je présenterai les conditions expérimentales pour le développement de germanium poreux. Ensuite, des études sur la morphologie et l'effet des paramètres de gravure électrochimique sur le GeP seront également présentées. Puis, la détermination de la porosité et de l'indice de réfraction des couches de GeP sera effectuée. Par la suite, des études théoriques puis expérimentales sur le développement d'un miroir de Bragg en GeP pour les régions spectrales du PIR (proche infrarouge) et du MIR, seront présentées.

Chapitre 1 : État de l'art

Sommaire

1.1. Matériaux poreux nanostructurés pour des applications de capteurs optiques dans le moyen infrarouge.....	7
1.1.1. Formation du silicium poreux (SiP).....	7
1.1.1.1. Anodisation électrochimique	9
1.1.1.1.1. Morphologies du SiP.....	9
1.1.1.1.2. Effet de la densité de courant et de la concentration d'HF sur la porosité d'une couche poreuse.....	10
1.1.1.1.3. Effet de la température sur la porosité d'une couche poreuse.....	11
1.1.1.1.4. Contrôle de l'épaisseur d'une couche poreuse.....	12
1.1.1.1.5. Orientation cristallographique spécifique	13
1.1.2. Développement du germanium poreux (GeP).....	15
1.1.2.1. Gravure électrochimique bipolaire (BEE)	16
1.1.2.1.1. Méthode de gravure CBEE et FBEE.....	17
1.1.2.1.1.1. Morphologie : Méthode CBEE	18
1.1.2.1.1.2. Morphologie : Méthode FBEE.....	21
1.2. Capteurs optiques intégrés	24
1.2.1. Transducteurs optiques intégrés	25
1.2.1.1. Structures guidantes	25
1.2.1.2. Structures interférométriques : Young et Mach-Zehnder	27
1.2.1.3. Micro-résonateurs	28
1.2.1.4. Structures multicouches : Miroir de Bragg et microcavité	29
1.2.2. Modes de détection	32
1.3. Domaine spectral de détection : le MIR.....	34
1.4. Transducteur optique fonctionnant dans le MIR.....	35
1.4.1. Détection par mode évanescent.....	35
1.4.2. Détection en mode volumique	38
1.5. Conclusion	39
1.6. Objectifs de la thèse.....	41

Un capteur optique intégré est un dispositif caractérisé par sa taille compacte et sa capacité à réaliser des mesures in-situ avec une grande précision. Ce système exploite les interactions entre la lumière incidente et les molécules cibles pour la détection. Un capteur optique se caractérise par sa capacité à détecter des molécules spécifiques même en présence d'autres composés. Dans la région spectrale du MIR, la détection s'effectue par absorption, grâce à l'exploitation des modes de vibration et de rotation de ces molécules. Cet avantage rend ces dispositifs particulièrement utiles pour la détection de nombreuses molécules qui absorbent dans le MIR notamment pour les secteurs de la santé et de l'environnement.

Le développement de capteurs optiques intégrés fonctionnant dans la gamme du MIR peut être réalisé en utilisant des matériaux transparents à ces longueurs d'onde, peu coûteux et offrant de faibles pertes optiques [4]. La Figure 1-1 présente une liste des matériaux les plus couramment utilisés pour la réalisation des guides d'onde (transducteurs) optiques fonctionnant dans le MIR. Il convient de noter qu'un transducteur optique est un élément du capteur optique où les molécules cibles peuvent être détectées. Le sélénure de zinc (ZnSe), le silicium et le germanium font partie des matériaux les plus utilisés dans la fabrication de guides d'onde basés sur les éléments du "IRE" (Internal Reflection Elements, en anglais) et dans les accessoires "ATR" (Attenuated Total Reflectance, en anglais) de laboratoire (catégorie jaune) [5]. Les oxydes de chalcogénure, le GaAs, ainsi que le silicium et le germanium, sont très utilisés dans la fabrication de guides d'onde optiques à base de couches minces (catégorie verte). Puis, les fibres optiques sont généralement fabriquées en verres de chalcogénure, les halogénures de tellure ou d'argent (catégorie bleue) [6]. Ainsi, ils peuvent être développés sous forme de "hollow waveguide" (HWG) (bleue pointillé) [7].

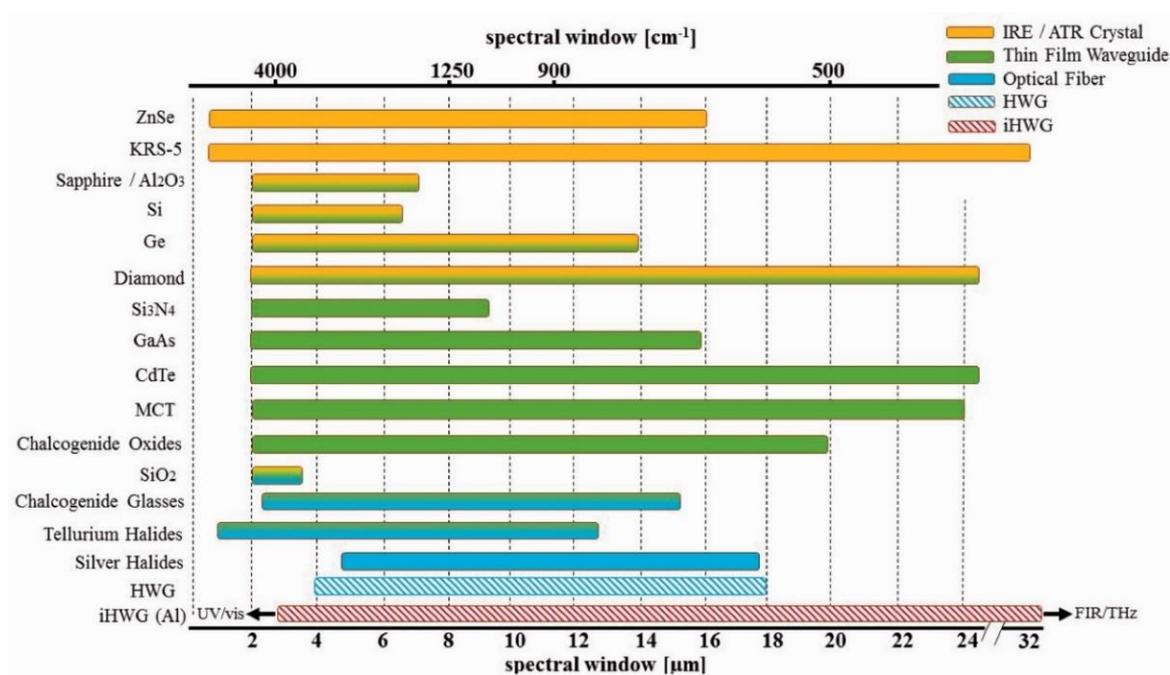


Figure 1-1 : Liste des matériaux les plus couramment utilisés pour la réalisation de guides d'onde optiques transmettant dans le MIR [5].

Un transducteur optique intégré est développé à partir de couches minces, des matériaux symbolisés en vert dans la figure 1-1. Il permet la détection de molécules avec la partie évanescente de la lumière propagée. Ce type de système est sensible et offre une faible limite de détection [8,9]. En revanche, afin d'augmenter la performance d'un capteur optique intégré, dans ce travail, la fabrication de transducteurs

optiques intégrés basés sur des matériaux poreux en silicium ou en germanium sera étudiée. Ces matériaux poreux se caractérisent par la détection en mode volumique grâce à leur structure poreuse, permettant de détecter de bien plus faibles quantités de molécules et avec une grande sensibilité.

Dans ce chapitre, je présente l'état de l'art des matériaux nanostructurés, en soulignant les techniques utilisées pour la fabrication du silicium et du germanium poreux. Ensuite, les différentes structures, types et fonctionnements des capteurs optiques intégrés à base de matériaux transparents dans le MIR seront expliqués en détail. Enfin, l'état de l'art de la détection de molécules dans le MIR à l'aide des guides d'onde optiques intégrés sera également présenté.

1.1. Matériaux poreux nanostructurés pour des applications de capteurs optiques dans le moyen infrarouge

Les transducteurs optiques à base de matériaux poreux sont considérés comme une nouvelle génération pour la fabrication de capteurs optiques intégrés. L'utilisation de ce type de matériaux dans le développement de capteurs permet une détection en mode volumique, grâce à l'infiltration des molécules cibles dans les pores. La structure poreuse augmente la surface d'interaction entre la lumière propagée et les molécules à détecter, améliorant ainsi les performances du capteur.

Dans cette section, les différentes méthodes de nanostructuration du silicium et du germanium seront présentées. La formation du silicium poreux (SiP) et du germanium poreux (GeP) par anodisation électrochimique et gravure électrochimique bipolaire, respectivement, sera développée car elles seront utilisées dans ce travail. La morphologie des couches de SiP et de GeP ainsi que l'effet des paramètres de gravure sur la structure poreuse du silicium et du germanium seront aussi détaillés.

1.1.1. Formation du silicium poreux (SiP)

Le silicium poreux (SiP) a été découvert au milieu du 19^{ème} siècle par A. Uhlir lors de ses travaux sur le phénomène d'électropolissage de la surface du silicium par anodisation électrochimique [10]. Plus tard, la découverte du phénomène de photoluminescence à température ambiante pour une couche de SiP a suscité un grand intérêt pour ce matériau dans d'autres domaines de recherche [11], tels que l'optoélectronique [12], la microélectronique [13], le photovoltaïque [14] et l'optique guidée [15], ainsi que pour des études portant sur ses propriétés mécaniques [16,17] et électriques [18]. En effet, la structure poreuse présente un intérêt particulier pour les applications de capteurs optiques intégrés, en raison de leur surface interne spécifique très élevée et de la possibilité de moduler la porosité et ainsi l'indice de réfraction des couches poreuses [19].

Cependant, une couche poreuse est caractérisée par sa morphologie, sa porosité et son épaisseur. La morphologie est définie par le diamètre des pores, tandis que la porosité représente la fraction d'air présente dans la couche poreuse. De nombreuses méthodes de gravure ont été proposées pour la fabrication du SiP, qu'elles soient physiques, chimiques ou électrochimiques. Le tableau 1.1-1 présente quelques exemples des techniques de gravure utilisées pour le développement du SiP. Ces techniques sont décrites ci-dessous :

- La méthode de gravure chimique appelée « chemical stain etching » repose sur deux réactions chimiques qui se produisent simultanément : l'oxydation de la surface du silicium par l'acide nitrique et la gravure de l'oxyde de silicium par l'acide fluorhydrique. Cette technique vise généralement à créer une couche uniforme de silicium nano- et macro-poreux avec une faible épaisseur de 1 à 2 μm , mais sa reproductibilité est limitée [20,21].
- La pulvérisation cathodique magnétron (ou sputtering) est une méthode de gravure physique qui est également capable de développer une couche de SiP. Son principe de fonctionnement repose sur la génération d'un plasma dans une chambre sous vide contenant deux électrodes et un gaz inerte. Cette technique permet de produire des monocouches de SiP, ainsi que des multicouches poreuses en changeant le gaz de dépôt (par exemple, l'hélium ou l'argon). La taille des pores étant contrôlée par la tension appliquée et l'orientation des pores modulée par l'angle de dépôt. Cette méthode permet de former des couches denses avec une faible porosité, généralement comprise entre 20 et 40 % [22].
- Gravure chimique par vapeur (ou chemical vapor etching). Cette méthode permet la création d'une couche poreuse en utilisant des vapeurs acides. Cependant, elle est limitée par l'épaisseur d'une couche poreuse résultante, inférieure à 2 μm [21,23,24].
- L'anodisation électrochimique est une technique de gravure qui exploite les porteurs de charges présents dans le substrat de silicium, ainsi que les ions fluor présents dans l'électrolyte contenant du HF, pour former une couche de SiP avec une taille de pores et une épaisseur bien définies. Cette technique est capable de développer des multicouches poreuses et de moduler facilement la taille des pores et aussi la porosité du SiP, en ajustant la densité de courant anodique appliquée [25]. Cette partie sera détaillée dans la suite de ce manuscrit.

Tableau 1.1–1 : Etat de l'art sur les techniques utilisées pour le développement du SiP, utilisant un substrat de Si faiblement ou fortement dopé P, d_{pore} est le diamètre de pores.

Matériau	Méthode	Morphologie	Commentaires	Référence
Si de type P faiblement dopé	Chemical stain etching	Nanoporeux ($d_{\text{pore}} < 10 \text{ nm}$) Macroporeux ($d_{\text{pore}} > 50 \text{ nm}$)	Faible épaisseur ($< 2 \mu\text{m}$) Reproductibilité limitée	[20,21]
Si de type P fortement dopé	Pulvérisation cathodique magnétron	Nanoporeux et Mésoporeux (d_{pore} entre 2 et 42 nm)	Formation de multicouches Faible porosité (comprise entre 20 et 40 %)	[22]
Si de type P fortement dopé	Gravure chimique par vapeur	Mésoporeux (d_{pore} entre 20 et 50 nm)	Faible épaisseur ($< 2 \mu\text{m}$)	[21,23,24]
Si de type P fortement dopé	Anodisation électrochimique	Macroporeux ($d_{\text{pore}} \sim 100 \text{ nm}$) Mesoporeux (d_{pore} entre 20 et 50 nm)	Formation de multicouches Porosité modulable Grand épaisseur Reproductible	[25]

Le développement d'une couche de SiP avec une épaisseur et une taille de pores bien définies est une tâche complexe à réaliser à l'aide des méthodes de gravure chimique, qui sont autorégulées, de sorte qu'il est difficile de contrôler simultanément l'épaisseur et la porosité de la couche de SiP [26]. Dans cette thèse, nous nous intéressons à la fabrication de transducteurs optiques intégrés en SiP, ce qui nécessite une modulation de la porosité et ainsi de l'indice de réfraction des couches poreuses. Cette modulation permet de produire des multicouches poreuses avec des indices de réfraction différents. Pour cette raison, l'anodisation électrochimique a été choisie dans le cadre de ce travail pour la fabrication du silicium poreux. Nous décrivons cette technique en détail ci-dessous.

1.1.1.1. Anodisation électrochimique

La méthode de gravure électrochimique est un processus capable de transformer un matériau d'un état cristallin solide en un état poreux. Cette méthode de gravure peut être utilisée pour graver différents matériaux tels que le silicium et le germanium, le carbure de silicium (SiC) [27], le dioxyde de titane (TiO₂) [28], et l'oxyde d'aluminium [29,30]. Cependant, l'anodisation électrochimique a été largement utilisée pour la fabrication du SiP, grâce à sa fiabilité, son faible coût, l'uniformité de la structure poreuse, le contrôle de la taille des pores et la modulation de l'indice de réfraction des couches poreuses de silicium [31,32].

Dans cette partie, l'état de l'art de la morphologie d'une couche poreuse développée à partir de substrats de silicium de type P faiblement et fortement dopés sera présenté. Ainsi, les paramètres essentiels pour le développement de structures poreuses en silicium seront définis.

1.1.1.1.1. Morphologies du SiP

La morphologie des pores est contrôlée par de nombreux paramètres, tels que l'orientation cristallographique, le type et le taux de dopage du substrat de silicium, la densité de courant anodique, la concentration d'HF dans l'électrolyte et la température de l'électrolyte. Dans cette section, nous présentons la morphologie du SiP développée à partir du substrat de silicium de type P. Notons, que la morphologie du SiP développée à partir du substrats de type N ne sera pas présentée dans ce manuscrit, nous donnons ici quelques exemples de publications sur ce type de matériau [33-35].

Comme mentionné précédemment, la morphologie des couches de SiP est définie par la taille (diamètre) des pores de silicium poreux. La Figure 1.1-1 présente des images MEB, en vues de surface, des couches de SiP avec différentes morphologies : nanoporeuse pour un diamètre de pores $d < 5$ nm, mésoporeuse pour un diamètre de pores compris entre 5 et 50 nm, et la troisième catégorie, c'est le macroporeux pour $d > 50$ nm [36]. Il convient de noter que la structure des pores dans ces exemples est colonnaire (cylindrique) et homogène en volume.

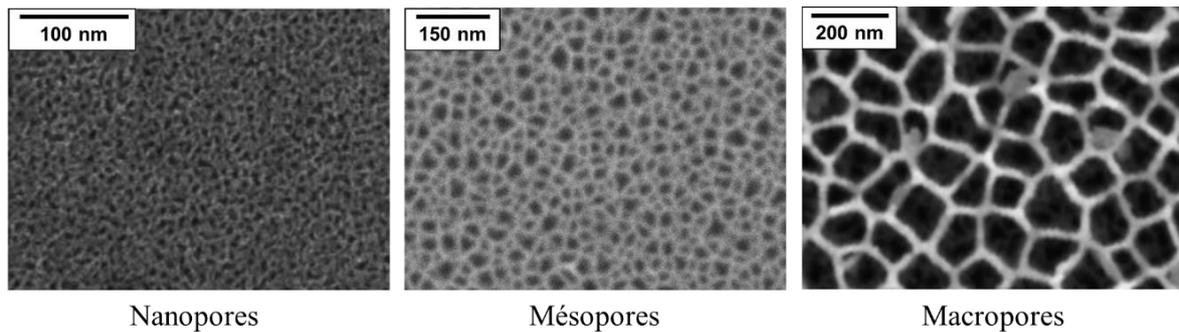


Figure 1.1-1 : Images MEB en vues de dessus des couches de SiP préparées par anodisation électrochimique avec différentes morphologies : nanoporeuse [37], mésoporeuse [38] et macroporeuse [39].

Comme précédemment évoqué, parmi les paramètres influençant la morphologie d'une couche de SiP, l'orientation cristallographique, le type et le taux de dopage du substrat de silicium constituent l'un des paramètres principaux :

- En général, une morphologie mésoporeuse est obtenue à partir d'un substrat de type P fortement dopé (P^+) dont la résistivité est inférieure à $1 \Omega \cdot \text{cm}$ [40,41].
- Une couche nanoporeuse peut se développer à partir d'un substrat de silicium de type P faiblement dopé (P^-) dont la résistivité est comprise entre 1 et $10 \Omega \cdot \text{cm}$ [42-44].
- La morphologie macroporeuse peut être réalisée à partir d'un substrat de Si de type P dont la résistivité est supérieure à $10 \Omega \cdot \text{cm}$ [45,46].

Il existe d'autres paramètres qui peuvent également modifier la morphologie d'une couche de SiP, comme la densité de courant anodique (J) et la concentration d'HF dans l'électrolyte ([HF]). Pacholski et al [47] ont développé deux monocouches poreuses à partir d'un substrat de silicium fortement dopé de type P (100) avec une résistivité de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Les deux échantillons ont été fabriqués dans les mêmes conditions mais avec des densités de courant anodique différentes : 167 et 500 mA/cm^2 . Ils ont obtenu respectivement une couche mésoporeuse et une couche macroporeuse. De plus, une morphologie macroporeuse de silicium a été obtenue avec 10 % d'HF, tandis qu'une morphologie nanoporeuse de silicium a été obtenue avec 30 % d'HF dans l'électrolyte [43]. Cependant, ces deux paramètres (J et [HF]) peuvent modifier également la porosité du SiP, comme il sera présenté dans la partie suivante.

1.1.1.1.2. Effet de la densité de courant et de la concentration d'HF sur la porosité d'une couche poreuse

La porosité d'une couche poreuse est principalement contrôlée par la densité de courant anodique et la concentration d'HF dans l'électrolyte. Cette étude a été réalisée en développant des monocouches de SiP à différentes densités de courant (variant de 10 à 250 mA/cm^2) et à des concentrations d'HF dans l'électrolyte ([HF] = 25 % et 35 %). La Figure 1.1-2 présente un exemple de la variation de la porosité en fonction de la densité de courant et de la concentration d'HF dans l'électrolyte pour une couche poreuse développée à partir d'un substrat de silicium de type P^+ .

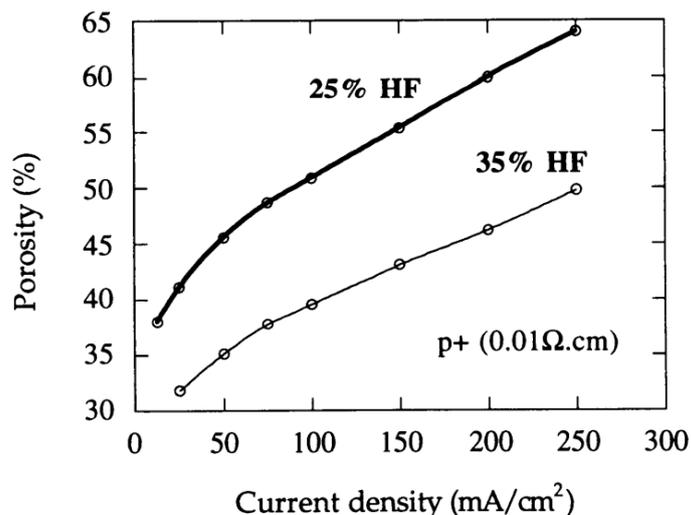


Figure 1.1-2 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant anodique et de la concentration d'HF d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de Si de type P⁺ [44].

Ce graphique montre que la porosité augmente en fonction de la densité de courant ; ce phénomène peut s'expliquer par une dissolution électrochimique préférentielle dans les cristallites de silicium plutôt que dans les extrémités des pores (en épaisseur). Cela peut être généralisé quel que soit le type et le niveau de dopage du substrat utilisé et la concentration d'HF dans l'électrolyte. De plus, ce graphique montre aussi que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration d'HF dans l'électrolyte. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la réaction chimique entre les ions fluorure F⁻ et les molécules de fluorure d'hydrogène (HF) dans l'électrolyte ($\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$).

De plus, la porosité des couches de SiP est également affectée par la température de l'électrolyte utilisé, comme décrit dans la section suivante.

1.1.1.1.3. Effet de la température sur la porosité d'une couche poreuse

La température de l'électrolyte utilisée durant la production du SiP par anodisation électrochimique a également un grand effet sur la formation d'une structure poreuse en silicium, telle que la porosité. Blackwood et al. [48] ont montré que la porosité d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé (10 Ω.cm) augmente de 46.0 % à 66.7 % avec une diminution de la température de l'électrolyte de 37 à -10 °C respectivement, figure 1.1-3a. De plus, Balagurov et al. [49] ont aussi étudié l'effet de la température sur la porosité pour une couche de SiP développée à partir d'un substrat de silicium de type P⁻ (5 Ω.cm). Ils ont trouvé que la porosité augmente avec l'augmentation de la température de l'électrolyte variant de 15 à 65 °C (figure 1.1-3b). Cette augmentation peut être due au processus de gravure chimique (non-électrochimique) qui a lieu avec l'augmentation de la température de l'électrolyte, simultanément avec le processus électrochimique de la formation de la structure poreuse de silicium.

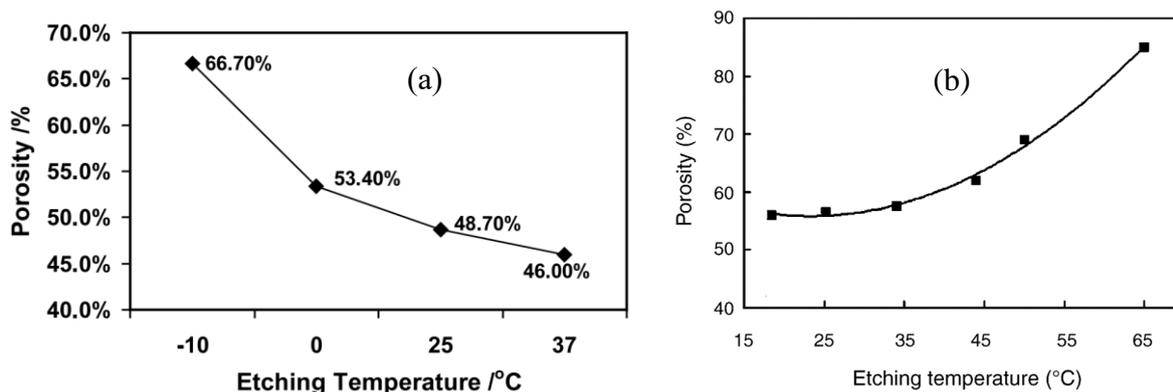


Figure 1.1-3 : Variation de la porosité en fonction de la température de l'électrolyte : (a) basses températures [48] ; (b) hautes températures [49].

Ainsi, la température de l'électrolyte a un effet sur la rugosité à l'interface entre la couche de SiP et le substrat de silicium. Cette rugosité diminue avec la baisse de la température de l'électrolyte [50].

1.1.1.1.4. Contrôle de l'épaisseur d'une couche poreuse

L'épaisseur de la couche poreuse est aussi un paramètre essentiel dans la fabrication de la couche de SiP, et surtout pour les applications en optique guidée. L'épaisseur est contrôlée principalement par le temps d'anodisation, variant de quelques nm à quelques μm . La figure 1.1-4 montre un exemple de la variation de l'épaisseur d'une couche de SiP en fonction de la durée de l'anodisation. En effet, lorsque la densité de courant anodique appliquée au substrat de silicium augmente, le déplacement des porteurs de charges dans le substrat de silicium augmente et se rapproche de l'interface silicium/électrolyte. Ce qui entraîne une plus grande dissolution électrochimique du silicium, et par conséquent une formation d'une couche de SiP épaisse.

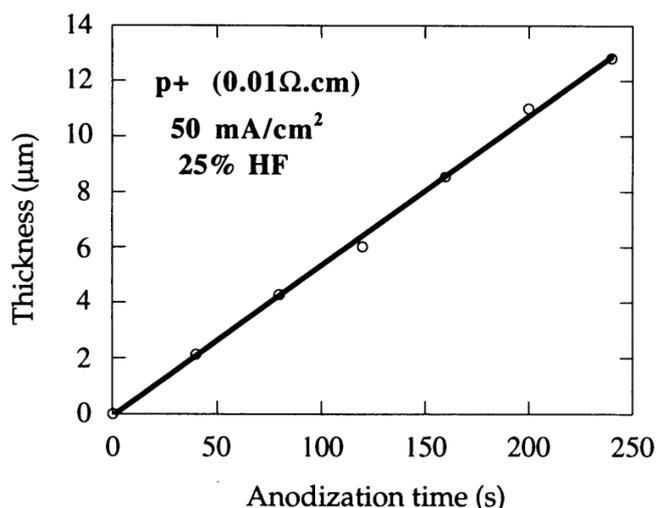


Figure 1.1-4 : Variation de l'épaisseur en fonction du temps d'anodisation d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de silicium de type P⁺ [44].

1.1.1.1.5. Orientation cristallographique spécifique

Aussi, la formation des pores suit l'orientation cristallographique spécifique du substrat de silicium, comme illustré sur les figures 1.1–5a et b. Ces images MEB en coupe transversale montrent la structure poreuse des couches de SiP développées à partir des substrats de silicium avec des orientations cristallographiques (100) et (111), respectivement. Dans le cas des substrats (111), les pores ont une structure sous forme de branches et ne sont pas colonnaires et perpendiculaires au substrat, comme c'est le cas pour les substrats (100).

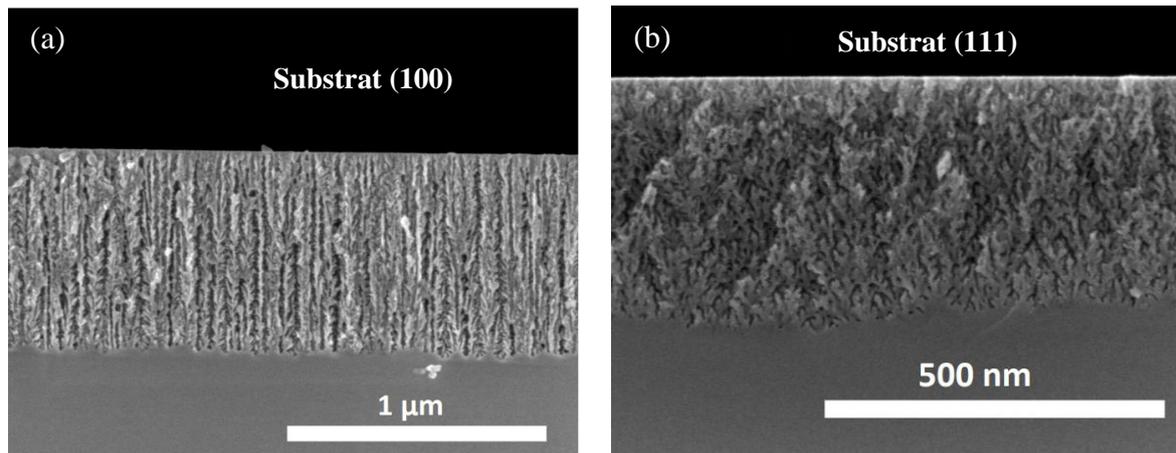


Figure 1.1–5 : Images MEB, vues en tranches, des couches de SiP développées à partir des substrats de silicium avec différentes orientations cristallographiques spécifiques : (a) (100) et (b) (111) [51].

Le tableau 1.1–2 présente l'état de l'art du silicium poreux développé par anodisation électrochimique et à partir d'un substrat de silicium de type P, avec une résistivité variant de 10^{-4} à $20 \Omega \cdot \text{cm}$. Ce tableau montre l'effet du taux de dopage d'un substrat de silicium, la densité de courant anodique (J) et la concentration d'HF dans l'électrolyte sur la morphologie d'une couche poreuse en silicium. À partir de ce tableau, la fabrication d'un transducteur optique intégré en SiP, présentée dans ce travail, a été réalisée à partir de deux types de substrats de silicium de type P faiblement et fortement dopé et d'orientation (100). Ces substrats présentent une morphologie nano- et méso-poreuse dans une structure interconnectée et colonnaire (perpendiculaires au substrat) respectivement, dans laquelle les pores sont ouverts à la surface. Ces structures poreuses permettent aux molécules à détecter de s'infiltrer dans les pores, ce qui permet une détection volumique.

Tableau 1.1-2 : Etat de l'art de silicium poreux ; Le substrat de silicium est de type P, avec une orientation cristallographique spécifique (100).

Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Concentration d'HF (%)	J (mA/cm^2)	Morphologie	Référence
$8 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-3}$	48% HF : EtOH (3:1)	500 167	Macroporeux Mésoporeux	[47]
10^{-3}	48% HF : EtOH (1:1 ; 1:2)	10	Mésoporeux	[40]
$10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$	48% HF et ETOH	< 750	Mésoporeux	[36]
$5 \cdot 10^{-3}$	HF : H ₂ O : ETOH (60:20:20)	20	Mésoporeux	[52]
10^{-2}	48% HF : EtOH (1:1 ; 1:2)	10	Mésoporeux	[40]
$10^{-2} - 2 \cdot 10^{-2}$	48% HF et ETOH	< 300	Mésoporeux	[36]
$10^{-2} - 2,5 \cdot 10^{-2}$	HF et ETOH	1 – 10	Mésoporeux	[53]
0.7 – 1.3	48% HF : EtOH (1:1 ; 1:2)	10	Mésoporeux	[40]
1 – 3	HF : H ₂ O : ETOH (60:20:20)	24	Mésoporeux	[52]
1	HF et ETOH	10 – 25	Nanoporeux	[42]
5	[HF] = 30% [HF] = 10%	3	Nanoporeux Macroporeux	[43]
5 – 10	48% HF : ETOH (3:7)	0.5 30	Mésoporeux Macroporeux	[54]
9 – 10	48% HF et ETOH	< 150	Mésoporeux	[36]
10 – 20	48% HF : EtOH (1:1 ; 1:2)	10	Mésoporeux	[40]
10 – 20	47% HF : H ₂ O : alcool (22:6:12)	14	Macroporeux	[45]
$10 - 10^4$	HF : H ₂ O : ETOH ou (DMF, DMSO)	1 – 100	Macroporeux	[46]

Dans cette section, nous avons présenté les effets des paramètres de l'anodisation électrochimique sur la formation d'une couche de silicium poreux, notamment sur sa morphologie, sa porosité et son épaisseur. La section suivante présente les différentes méthodes de nanostructuration du germanium, ainsi que l'état de l'art des morphologies du GeP développées à l'aide de la gravure électrochimique bipolaire.

1.1.2. Développement du germanium poreux (GeP)

Le germanium poreux (GeP) a également été découvert par A. Uhlir et al. [10]. Cette découverte a offert un large champ d'applications pour le germanium, que ce soit sous forme de nanostructures ou sous forme massive : notamment en microélectronique [55], photovoltaïque [56], stockage d'énergie [57], photonique [58] et en détection [59]. Par ailleurs, l'optimisation des couches de GeP fait toujours l'objet de recherches, dans le but de contrôler sa morphologie, sa porosité et une homogénéité en épaisseur similaire à celle du silicium poreux.

Différentes techniques de gravure de germanium ont été proposées, telles que la technique « stain etching » [60], « spark process » [61], « coupled plasma chemical vapor deposition (ICPCVD) » [62] et « ion implantation » [63-65], « metal-assisted chemical etching » (MACE) [66] et la gravure électrochimique bipolaire (bipolar electrochemical etching « BEE ») [67-69]. Le tableau 1.1-3 représente un résumé de l'état de l'art sur les techniques utilisées pour le développement du GeP. Ce tableau montre la variété des techniques de gravure utilisées pour la réalisation de structures poreuses en germanium.

Tableau 1.1-3 : Etat de l'art sur les techniques utilisées pour le développement du GeP.

Matériau	Méthode	Morphologie	Référence
Ge dopé P	Stain etching	Microstructure	[60]
Ge intrinsèque	Spark process	Microstructure	[61]
Ge intrinsèque	ICPCVD	Structure poreuse	[62]
Ge dopé N	Implantation ionique	Nanoporeux	[63-65]
Ge dopé N	MACE	Mésoporeux	[66]
Ge dopé P	BEE	Mésoporeux	[67-69]

Cependant, parmi ces méthodes de gravure, seule la méthode de gravure électrochimique bipolaire (BEE) a été avancée pour la production d'une couche de GeP mésoporeuse ($d_{\text{pores}} < 50 \text{ nm}$), homogène en épaisseur et la possibilité de développer des multicouches de GeP [70]. Ces caractéristiques permettent à la méthode de gravure BEE d'être utilisée pour développer un transducteur optique intégré en GeP. C'est pourquoi cette méthode de gravure a été choisie dans le cadre de la thèse pour étudier le développement de transducteurs optiques intégrés en GeP. Nous détaillerons cette technique de gravure ci-dessous.

1.1.2.1. Gravure électrochimique bipolaire (BEE)

La fabrication de germanium poreux (GeP) par anodisation électrochimique a été largement étudiée par Fang et al. [71] en 2006. Ils ont développé des couches de germanium macroporeux à partir de différents types des substrats de germanium (types N et P), avec diverses orientations de substrat ((100), (110), (115)), et en utilisant différentes compositions d'électrolyte (HCl aqueux, HF et HCl/DMSO organique). Cependant, le développement d'une couche de germanium mésoporeux avec une taille de pores maîtrisable par anodisation électrochimique est très compliqué, contrairement au silicium poreux, pour lequel l'anodisation donne d'excellents résultats. Cette complexité sur le germanium est due à la formation d'une couche d'hydroxyle (HO-) sur la surface interne de la couche de GeP après l'application d'un courant anodique [72]. Sachant que l'oxyde de germanium est chimiquement instable, il peut être facilement dissout dans l'électrolyte, ce qui pourrait détruire la structure poreuse d'une couche de GeP.

Pour éviter le problème de la destruction des pores déjà formés, Choi et Buriak [73] ont introduit l'utilisation d'un courant cathodique (courant négatif) après une impulsion anodique pour passiver la surface interne du GeP avec des atomes d'hydrogène, qui sont chimiquement plus stables et peuvent donc agir comme une barrière contre la dissolution chimique du germanium. Ensuite, Rojas et al. [74] ont mis en évidence que l'alternance de courants anodiques et cathodiques permet de fabriquer des couches de germanium mésoporeux. Cette méthode est maintenant connue sous le nom de « gravure électrochimique bipolaire » (en anglais c'est Bipolar Electrochemical Etching « BEE »). La figure 1.1–6 présente un schéma du principe de l'alternance des courants anodique et cathodique dans la technique BEE. L'alternance des densités de courants s'est effectuée sous la forme d'onde rectangulaire. J_{an} et J_{cath} sont les densités de courant anodique et cathodique appliquées respectivement. t_{an} et t_{cath} sont les temps d'anodisation et de cathodisation (passivation) respectivement. Il convient de noter que la densité de courant « J » (J_{an} ou J_{cath}) est égale au courant « I » appliqué divisé par la surface « S » de l'échantillon concerné.

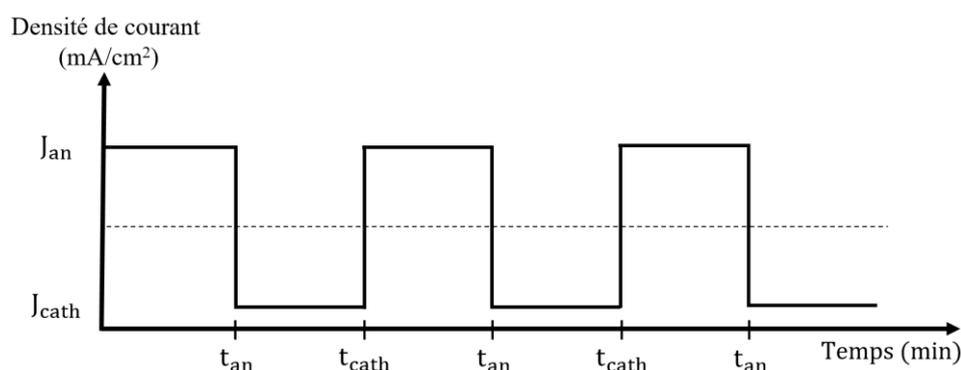


Figure 1.1–6 : Présentation schématique du principe de l'alternance des courants anodique et cathodique dans la gravure électrochimique bipolaire (BEE).

Par ailleurs, la différence dans la fabrication de matériaux poreux en silicium et en germanium par gravure électrochimique peut être expliquée par les différences des propriétés électrochimiques entre ces deux matériaux. Lors de l'anodisation électrochimique, la dissolution d'un atome de silicium laisse une surface hydrogénée chimiquement stable. En revanche, l'élimination d'un atome de germanium laisse une surface hydroxylée, comme mentionné ci-dessus. Par conséquent, lors de la gravure du germanium, le courant électrique ne traverse pas seulement les extrémités des pores, formant ainsi une

couche de GeP, mais aussi à travers les cristallites du germanium. Cela conduit à l'amincissement et à la destruction de la structure poreuse déjà formée [75]. De plus, le germanium a une constante diélectrique plus importante, une plus grande mobilité des électrons, une bande interdite plus petite et un rayon de Bohr effectif plus grand que celui du silicium [76]. Cette différence des propriétés entre le germanium et le silicium peut aussi avoir un impact sur la formation des structures poreuses lors de la gravure électrochimique.

Deux méthodes de gravure électrochimique bipolaire ont été proposées pour la fabrication de germanium poreux, soit la gravure électrochimique bipolaire conventionnelle (notée "CBEE") ou rapide (notée "FBEE"). Ces méthodes se distinguent par la durée de commutation entre la durée anodique (t_{an}) et la durée cathodique (t_{cath}), de l'ordre d'une seconde (s) pour CBEE et de l'ordre de millisecondes (ms) pour FBEE. Nous allons décrire ces méthodes par la suite.

1.1.2.1.1. Méthode de gravure CBEE et FBEE

Les caractéristiques d'une couche de GeP sont similaires à celles du SiP. Elles sont contrôlées par le type, le niveau de dopage et l'orientation cristallographique du substrat de germanium, les densités de courant, la concentration d'HF dans l'électrolyte, les temps de gravure, et la température de l'électrolyte. Cependant, deux paramètres supplémentaires sont ajoutés au processus de fabrication du GeP : la densité de courant et la durée du régime cathodique. Récemment, des études sur la fabrication de GeP ont fait l'objet de recherches approfondies à l'institut interdisciplinaire d'innovation technologique (3IT) de l'Université de Sherbrooke, au Canada. Cette équipe de recherche a contribué à la compréhension de la fabrication du germanium poreux par la gravure électrochimique bipolaire. Ils ont utilisé deux méthodes de gravure :

- la gravure électrochimique bipolaire conventionnelle (en anglais : Conventional Bipolar Electrochemical Etching "CBEE"), où le temps de commutation entre l'anodisation et la cathodisation est de l'ordre d'une seconde (t_{an} et t_{cath} varient de 0.25 à 2 s) (figure 1.1-7a) [75,77].
- la gravure électrochimique bipolaire rapide (en anglais : Fast Bipolar Electrochemical Etching "FBEE"), où le temps de commutation est inférieur à 0.20 s, (figure 1.1-7b) [78,79].

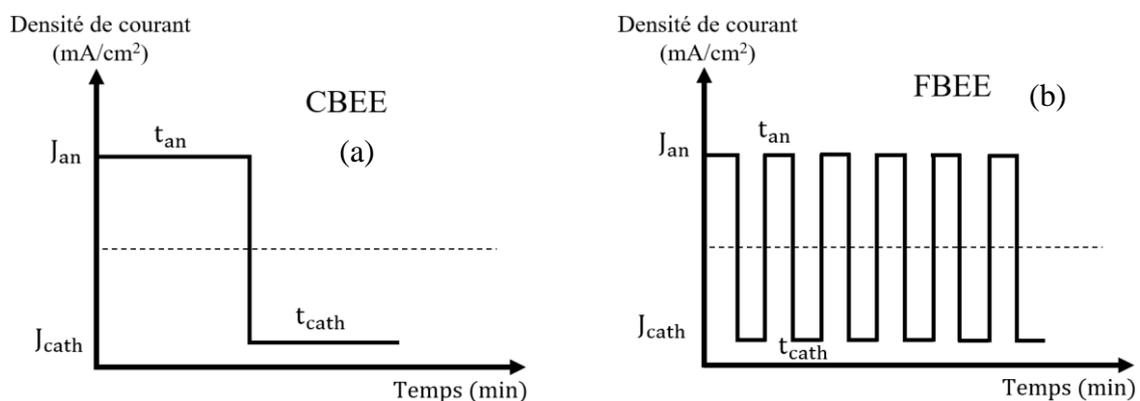


Figure 1.1-7 : Présentation schématique du principe des méthodes CBEE (a) et FBEE (b).

Bioud et al. [78] ont étudié la variation de la vitesse de gravure et de la porosité des couches mésoporeuses de germanium en fonction des densités de courant, formées par CBEE et FBEE, comme

le montre la Figure 1.1–8. Cette figure montre que dans le cas du modèle CBEE, la vitesse de gravure et la porosité passent de 3 à 25 nm/min et de 20 à 92 % pour des densités de courant variant de 0.2 à 2.5 mA/cm², respectivement. Tandis que dans le cas du modèle FBEE, la vitesse de gravure et la porosité passent de 17 à 300 nm/min et d'environ 47 à 62 % pour des densités de courant de 4 à 25 mA/cm², respectivement. De plus, cette figure montre qu'une augmentation de la vitesse de commutation entre les deux impulsions anodique (t_{an}) et cathodique (t_{cath}) a permis d'appliquer une forte densité de courant électrique, et aussi d'augmenter la vitesse de gravure d'une couche de GeP. Par contre, la plage de porosité du GeP obtenue par FBEE ($\Delta_{Porosité} \sim 15\%$) est moins large que celle obtenue par CBEE ($\Delta_{Porosité} \sim 70\%$).

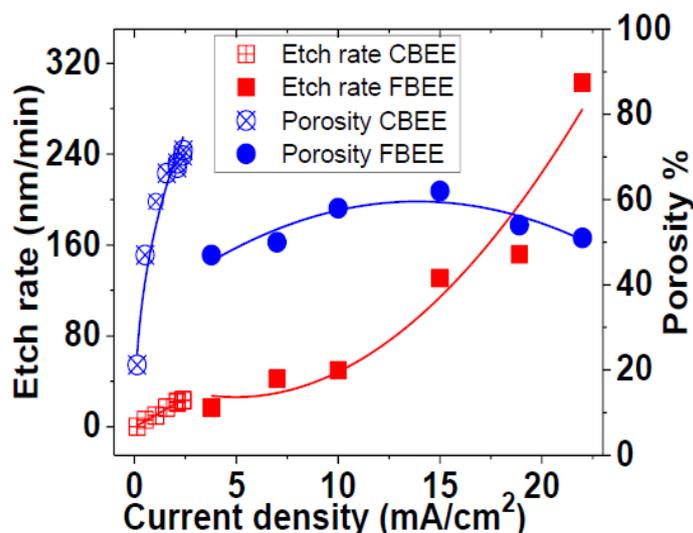


Figure 1.1–8 : Variation de la vitesse de gravure et de la porosité en fonction de la densité de courant des couches de GeP formées par les méthodes CBEE et FBEE [78].

Par ailleurs, Bioud et al. [78] ont également suggéré d'appliquer un fort courant anodique pendant quelques secondes avant la gravure du germanium. Afin d'initier la formation de pores à la surface de l'échantillon et d'éviter une gravure préférentielle dans les zones de défauts de surface, telles que la rugosité et les impuretés. Dans la suite, nous présentons les différents types de morphologie du GeP développés par les deux différentes méthodes de gravure : CBEE et FBEE.

1.1.2.1.1.1. Morphologie : Méthode CBEE

La morphologie d'une couche de GeP développée en utilisant la méthode de gravure électrochimique bipolaire conventionnelle (CBEE) a été largement étudiée par Tutashkonko et al. [75]. Ils ont effectué des études sur les effets des paramètres de gravure électrochimique sur la morphologie des couches de GeP, développées à partir d'un substrat de germanium de type P fortement dopé (0.005–0.050 $\Omega \cdot \text{cm}$). Ils ont trouvé que pour des densités de courant ($J_{an} = J_{cath}$) et d'un temps d'anodisation (t_{an}) donnés, la morphologie d'une couche de GeP est contrôlée principalement par le temps de cathodisation (t_{cath}). Ce dernier paramètre est responsable du temps de passivation de la surface interne du GeP par les atomes d'hydrogène. Trois types de morphologies ont été identifiés : « éponge », « arête de poisson » et « sapin », correspondant respectivement à différents niveaux de passivation de la surface interne de la couche de GeP : passivation complète, passivation moyenne et passivation faible, comme décrit ci-dessous.

Morphologie spongieuse

Cette morphologie est également appelée morphologie circulaire, car les pores sont de forme circulaire. La figure 1.1–9a illustre par des schémas les étapes de la formation d'une morphologie « spongieuse ». Le fond bleu représente l'hydrogénation de la surface interne de GeP après une impulsion cathodique, et le fond jaune représente l' (hydr)-oxyde de Ge après une impulsion anodique. La figure 1.1–9b montre un exemple d'image MEB en coupe transversale d'une couche de GeP avec une morphologie spongieuse développée à partir d'un substrat de Ge de type P.

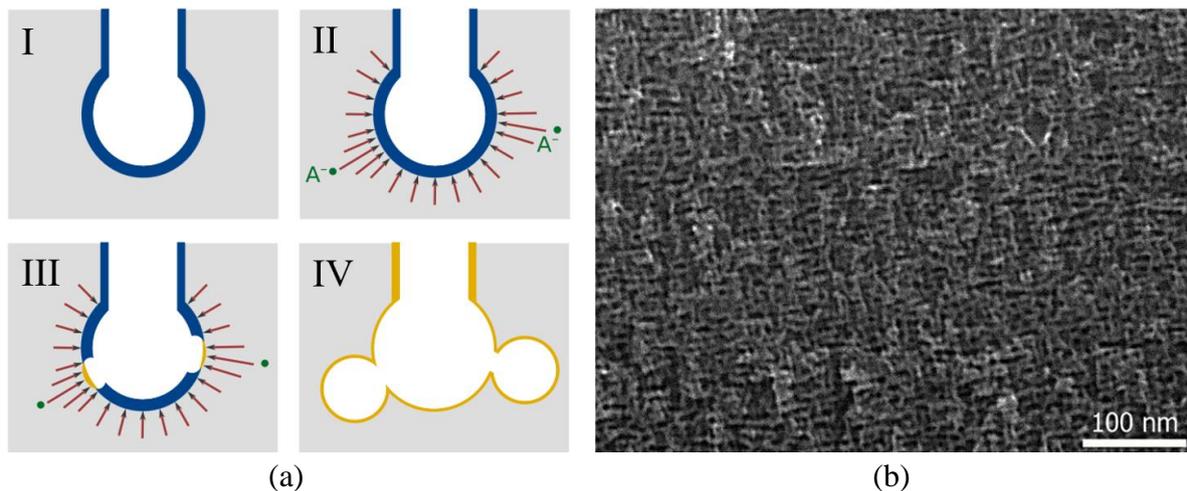


Figure 1.1–9 : (a) Schémas explicatifs de la formation d'une morphologie spongieuse. (b) Image MEB vue en tranche d'une couche de GeP avec une morphologie spongieuse [75].

La formation de la morphologie spongieuse est le résultat d'une passivation complète de la surface interne de la couche de GeP, comme illustré sur la figure 1.1–9a (I). Cette passivation est contrôlée par la durée du régime cathodique (t_{cath}) et peut également être régulée par la densité de courant cathodique (J_{cath}). Toutefois, lorsqu'une impulsion anodique est appliquée à l'échantillon, des champs locaux plus intenses que le champ électrique externe se créent à partir de défauts du réseau ou d'impuretés ionisées. Une redistribution du champ électrique externe se produit alors sur ces défauts, comme indiqué par les flèches noires sur la figure 1.1–9a (II). Cette redistribution entraîne la germination de nouveaux pores sur la cristallite de germanium, suivant la distribution inhomogène du champ électrique (figure 1.1–9a (III)). Enfin, le courant électrique appliqué se concentre sur ces germes, formant une structure circulaire (figure 1.1–9a (IV)) [75].

Par ailleurs, une augmentation du temps de cathodisation par rapport au temps d'anodisation n'améliore pas la passivation des pores déjà formés. Au contraire, elle conduit à la libération de molécules de dihydrogène (H_2) qui s'accumulent dans les pores et créent des contraintes mécaniques importantes dans la structure des pores, conduisant à la destruction de la couche poreuse déjà formée [80].

Morphologie colonnaire à branches latérales

D'autres études morphologiques ont été menées par Tutashkonko et al. [75] portant sur la morphologie colonnaire avec des branches latérales. La figure 1.1–10 illustre par des schémas les étapes de la formation d'une morphologie colonnaire avec des branches latérales.

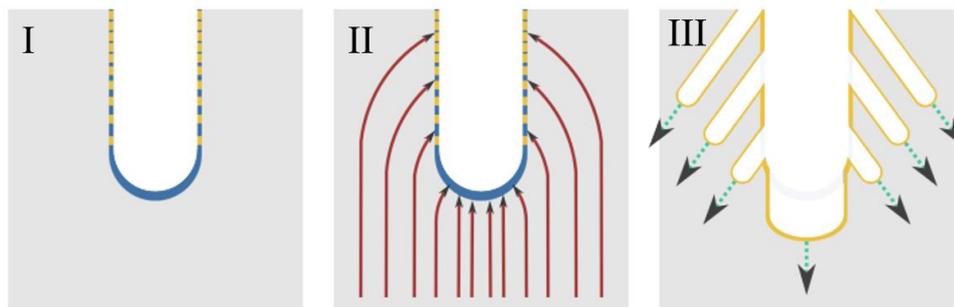


Figure 1.1–10 : Schémas représentant les étapes de la formation des pores en morphologie de branches latérales [75].

La formation de la structure colonnaire avec des branches latérales est basée sur une passivation incomplète de la surface interne de la couche de GeP, comme le montre la figure 1.1–10 (I). La diminution de la passivation de cette surface interne peut être réalisée en réduisant la durée cathodique (t_{cath}) par rapport à la durée anodique (t_{an}). Cette passivation partielle entraîne une concentration du champ électrique appliqué à l'extrémité et sur la cristallite des pores principaux, comme indiqué par les flèches noires sur la figure 1.1–10 (II). Cela conduit à la croissance de pores secondaires sur les parois des pores (cristallites) et à la propagation des pores en fonction de la profondeur en épaisseur. Enfin, des branches latérales se forment sur les parois des pores déjà développées, comme le montre la figure 1.1–10 (III). La distance entre les branches latérales correspond à la largeur de la zone de charge d'espace (ZCE) localisée entre les branches, car la germination de ces dernières nécessite la présence de porteurs de charges libres [75].

En pratique, la structure colonnaire avec des branches latérales est représentée en deux types de morphologies : « arête de poisson » et « sapin ». Ces morphologies sont définies par la direction de propagation des branches latérales sur la profondeur de la couche de GeP, suivant respectivement l'orientation cristallographique de $\langle 113 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ [77]. Les figures 1.1–11a et b présentent respectivement deux exemples d'images MEB vues en tranche de deux monocouches de GeP de type « arête de poisson » et de « sapin » développées à partir d'un substrat de Ge de type-P.

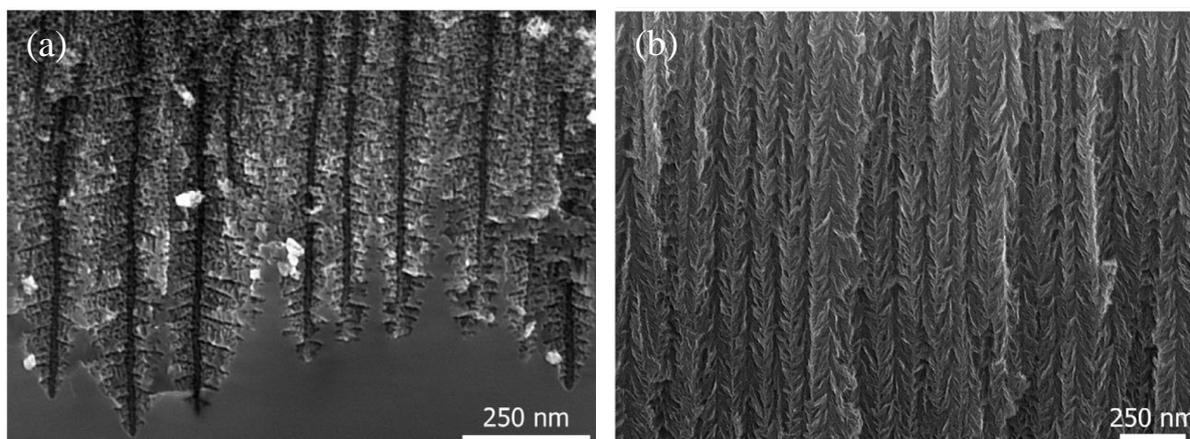


Figure 1.1–11 : Images MEB, vues en tranche, de deux couches de GeP développées à partir d'un substrat de Ge type-P avec une morphologie : (a) « arête de poisson » ($J_{\text{an}} = J_{\text{cath}} = 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{an}}/t_{\text{cath}} = 1 \text{ s}/0.43 \text{ s}$) et (b) « sapin » ($J_{\text{an}} = J_{\text{cath}} = 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{an}}/t_{\text{cath}} = 1 \text{ s}/0.38 \text{ s}$) [75].

Changement de morphologie en profondeur

Tutashkonko et al. [75] ont trouvé que la méthode CBEE peut également produire des couches de GeP avec différentes morphologies en fonction de la profondeur en épaisseur. La figure 1.1–12 présente une image MEB en coupe transversale d'une couche de GeP contenant trois morphologies différentes en fonction de la profondeur en épaisseur dans l'ordre suivant : « éponge », « arête de poisson » puis « sapin », cet ordre étant toujours respecté. Ce changement de morphologie pourrait être expliqué par la diffusion limitée des espèces réactives dans la solution en profondeur des pores, en raison de la réduction de la concentration d'électrolyte au fond des pores.

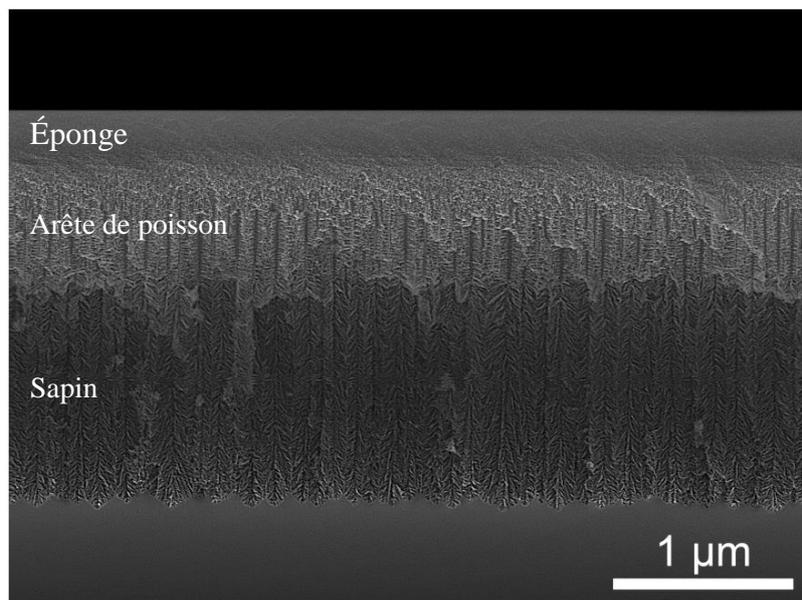


Figure 1.1–12 : Image MEB, vue en tranche, d'une couche de GeP développée à partir d'un substrat de Ge de type P, contenant trois morphologies différentes en fonction de la profondeur (en épaisseur) : « éponge », « arête de poisson » puis « sapin » ; ($J_{an} = J_{cath} = 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an}/t_{cath} = 1 \text{ s}/0.5 \text{ s}$) [75].

Dans cette partie, nous avons examiné les différentes morphologies de GeP obtenues par la méthode CBEE. La morphologie des couches de GeP développées avec cette méthode de gravure est principalement contrôlée par la passivation de la surface interne du GeP par des atomes d'hydrogène (régime cathodique). Dans la suite, nous allons présenter la morphologie du GeP développé par la méthode FBEE, dans laquelle la durée de régime anodique et cathodique (t_{an} et t_{cath}) est inférieure à 200 ms.

1.1.2.1.1.2. Morphologie : Méthode FBEE

La méthode de gravure électrochimique bipolaire rapide (FBEE) a été proposée pour la première fois par Bioud et al. [78]. Comme déjà mentionné ci-dessus, cette méthode de gravure se caractérise par une alternance très rapide entre la durée anodique (t_{an}) et la durée cathodique (t_{cath}), de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de millisecondes (ms). Ainsi que par la possibilité d'augmenter les amplitudes des densités de courant anodique (J_{an}) et cathodique (J_{cath}). Dans la suite, des études sur la morphologie du GeP développé par la méthode FBEE ont été effectuées par Dupuy et al. [81,82]. Dans leur travail, ils ont montré que la morphologie du GeP peut être modifiée en fonction de la

profondeur en épaisseur de la couche poreuse et de la densité de courant anodique appliquée. Ils ont développé quatre monocouches de GeP à partir d'un substrat de germanium de type P fortement dopé, avec des densités de courant anodique variant de 15 à 30 mA/cm² et une densité de courant cathodique égale à -60 mA/cm². Les temps d'anodisation et de cathodisation étaient respectivement de 50 ms et de 100 à 200 ms. La durée totale de gravure était de 120 minutes.

Les figures 1.1–13a, b, c et d présentent respectivement des images MEB en coupe transversale des couches de GeP développées à différentes densités de courant anodique : 15, 20, 25 et 30 mA/cm². Ces images MEB montrent que la formation d'une morphologie spongieuse de GeP est suivie d'une morphologie tubulaire (pores cylindriques). Ainsi, avec l'augmentation de la densité de courant anodique appliquée (J_{an}), la morphologie tubulaire est progressivement remplacée par la morphologie spongieuse, jusqu'à ce que la morphologie tubulaire disparaisse complètement à des densités de courant de 30 mA/cm².

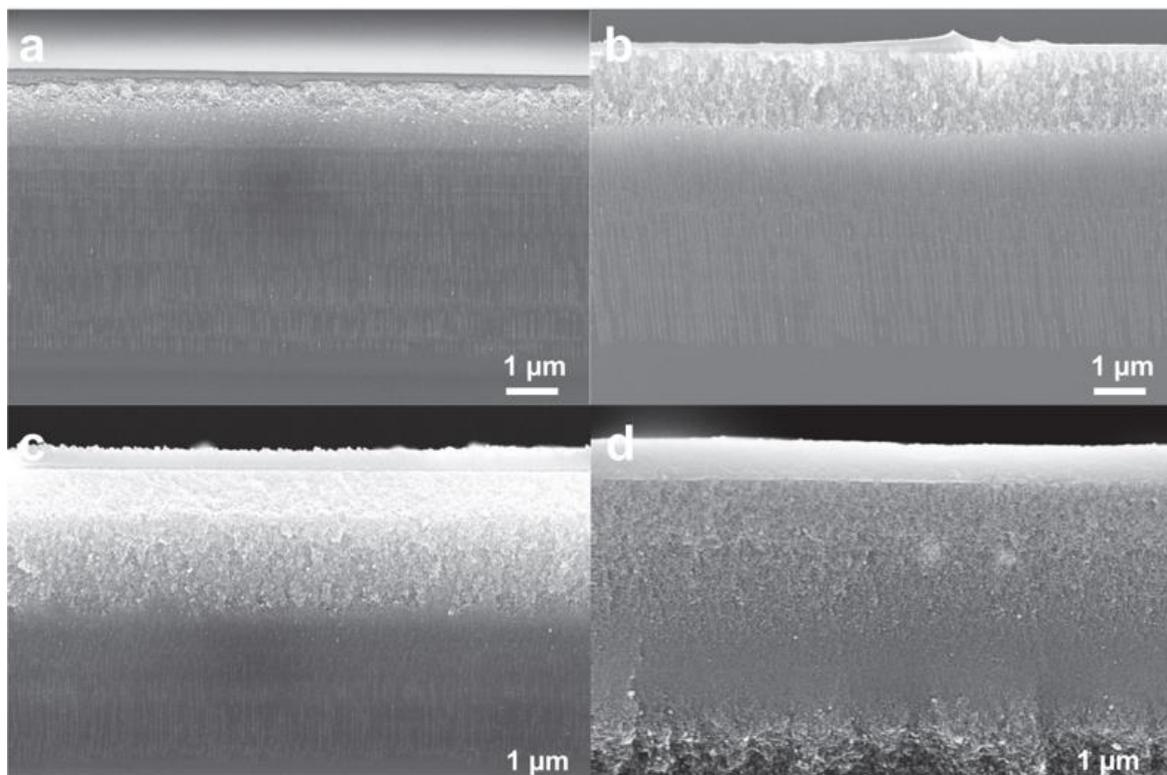


Figure 1.1–13 : Image MEB, vues en tranche, des couches de GeP avec des morphologies spongieuses et/ou tubulaires, développées avec une densité de courant anodique de a) 15, b) 20, c) 25, et d) 30 mA/cm² [82].

Dupuy et al. [82] ont supposé que tout d'abord, la morphologie tubulaire a été initiée à la surface du substrat de germanium et a commencé à se propager en profondeur dans la couche de GeP. Ensuite, après un certain temps, la structure tubulaire est remplacée par la structure spongieuse. La vitesse de ce remplacement augmente avec la densité du courant anodique. En effet, à une faible densité de courant anodique, l'orientation de la gravure électrochimique suit l'orientation cristallographique du substrat de germanium (100), car le champ électrique est relativement élevé à l'extrémité des pores. Lorsque le courant anodique augmente, l'orientation de la gravure commence à suivre l'orientation de la ligne de courant électrique, permettant ainsi la création de nouvelles nucléations sur les cristallites des pores déjà formés. Cette nucléation secondaire réduit la quantité d'ions fluorure diffusant le long des pores

(vers l'extrémité) et empêche ainsi la formation du GeP sous forme colonnaire, conduisant donc à la formation de la morphologie spongieuse.

Le tableau 1.1–4 présente l'état de l'art du GeP développé par gravure électrochimique bipolaire : CBEE et FBEE, à partir d'un substrat de germanium fortement dopé de type P, avec une résistivité variant de 0.005 à 0.040 Ω .cm. Ce tableau montre l'effet des paramètres de gravure électrochimique bipolaire sur la morphologie d'une couche poreuse en germanium. Ces résultats montrent différentes morphologies du GeP qui ont été obtenues par la méthode CBEE, en faisant varier le temps de cathodisation t_{cath} . En revanche, une morphologie spongieuse domine dans les couches de GeP développées par la méthode FBEE.

Tableau 1.1–4 : Etat de l'art du GeP développé par la gravure électrochimique bipolaire. Substrat de Ge dopés P avec une orientation cristallographique (100) désorienté de 6° vers le (111). Les concentrations d'HF dans d'électrolyte utilisées pour les méthodes de CBEE et FBEE sont respectivement de 48 % et 40 %.

Méthode	Morphologie	Résistivité (Ω .cm)	J_{an} (mA/cm ²)	J_{cath} (mA/cm ²)	t_{an} (s/ms)	t_{cath} (s/ms)	Référence
	Spongieuse	0.005–0.040	2	2	1 s	2 s	[75]
CBEE	Sapin	0.005–0.040	2	2	1 s	0.38 s	[75]
	Arête de poisson	0.005–0.040	2 2	2 4	1 s 1 s	0.43 s 0.2 s à 0.5 s	[75]
	Spongieuse	0.025	20	60	40 ms	40 ms	[78]
FBEE	Spongieux et Tubulaire	0.0137	15–25	60	50 ms	100–200 ms	[82]
	Spongieux	0.0137	30	60	50 ms	100–200 ms	[82]

À partir de ce tableau, les études de fabrication du GeP présentées dans ce travail ont été réalisées en utilisant un substrat de germanium de type P fortement dopé. Afin de développer un transducteur optique en GeP avec une morphologie mésoporeuse. Où la taille des pores est suffisamment grande pour permettre aux molécules à détecter de s'infiltrer dans les pores, et aussi suffisamment petite pour éviter la diffusion de la lumière incidente.

Dans la suite de ce chapitre, les différentes structures, types et fonctionnements des capteurs optiques intégrés seront présentés. Les modes de détection, des molécules, évanescent et volumique seront illustrés. Enfin, le domaine spectral de détection des molécules dans le moyen infrarouge (MIR) seront détaillés.

1.2. Capteurs optiques intégrés

Un capteur est un dispositif permettant de convertir des grandeurs physiques, chimiques ou biologiques non mesurables en une autre grandeur qui peut être facilement mesurée. Par exemple, il peut convertir des grandeurs comme la température [83], le pH [84] ou la concentration biomoléculaire [85] en un signal optique ou électrique. Ces signaux peuvent ensuite être facilement enregistrés et traités par des instruments ou des systèmes de contrôle. Cependant, quel que soit le type de capteur, il est composé de trois éléments essentiels : le transducteur, le détecteur et le traitement du signal. La figure 1.2–1 présente un schéma du principe de fonctionnement d'un capteur. Le transducteur joue un rôle central dans un capteur en traduisant des grandeurs qui ne peuvent pas être mesurées en une autre grandeur mesurable. Le détecteur sert à récupérer les signaux à la sortie du transducteur. Enfin, le traitement du signal est effectué par un système électronique afin de convertir les signaux mesurés par le détecteur en une grandeur observable grâce à un dispositif d'affichage. Le traitement du signal permet aussi de réduire les perturbations externes, telles que celles d'origine chimique, thermique ou optique, qui peuvent influencer la réponse du transducteur et fausser les mesures.

Les capteurs sont caractérisés par leur sensibilité, leur plage de mesure, leur limite de détection et leur capacité à détecter un mesurande parmi d'autres perturbations externes, ce que l'on appelle la sélectivité. Ils sont également caractérisés par leur précision, leur stabilité et le temps de réponse à la détection.

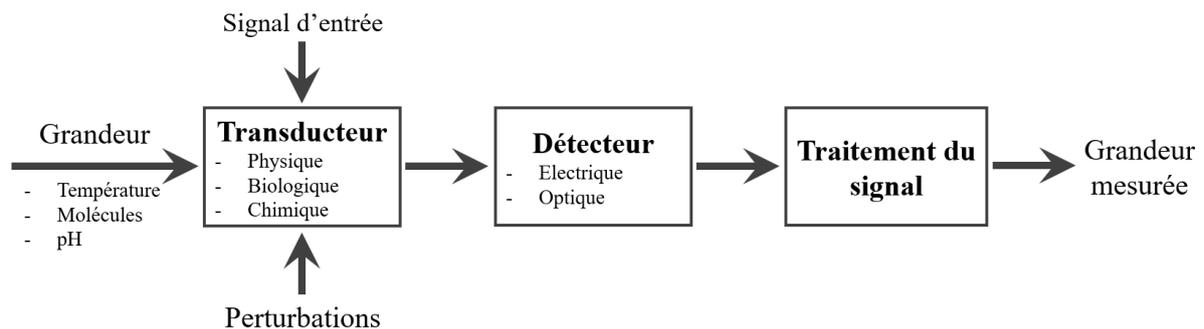


Figure 1.2–1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur.

Il existe deux types de transducteurs : les transducteurs passifs et les transducteurs actifs. Les transducteurs passifs nécessitent un signal d'entrée, tel qu'un signal électrique ou optique. En comparaison, les transducteurs actifs n'ont pas besoin d'un signal d'excitation externe. Le facteur d'excitation est généré par le transducteur lui-même, comme c'est le cas des transducteurs piézoélectriques [86]. Dans ce travail, nous sommes intéressés à étudier les transducteurs optiques qui sont de type passifs. Les capteurs optiques se divisent également en deux catégories : intégrés et non intégrés. Un capteur à base de l'optique intégrée consiste à regrouper sur la même puce, similaire à une puce électronique, les éléments du capteur : une source de lumière, des structures permettant de propager la lumière, et un détecteur de lumière. Ces types de capteurs sont compacts, permettant de faire des mesures in situ précises et à haute résolution [87]. Par contre, les capteurs optiques non intégrés utilisent des éléments optiques distincts ou séparés [88] ; ces derniers ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.

Cette section présentera les différents types de transducteurs optiques intégrés, fonctionnant dans la région spectrale de proche infrarouge (PIR) et de moyen infrarouge (MIR). Les conditions de détection des molécules en modes évanescent et volumique seront aussi présentées.

1.2.1. Transducteurs optiques intégrés

Les transducteurs optiques sont de types passifs car ils nécessitent un signal d'excitation (laser) pour fonctionner. Leur principe de fonctionnement consiste à convertir les signaux de rayonnement optique en présence de mesurandes (molécules à détecter) en d'autres signaux optiques plus mesurables. Il s'agit par exemple de pics d'absorption optique ou un décalage de la longueur d'onde ou de l'indice effectif provenant de la présence de mesurandes [89]. Ce type de capteur présente de nombreux avantages par rapport aux autres types de capteurs miniaturisés, tels que ceux basés sur la détection conductimétrique, qui souffrent d'une détection sélective entre les substances chimiques ciblées [90]. Alors que les capteurs optiques, ont une sélectivité élevée et sont immunisés contre les interférences électromagnétiques. Ils peuvent être utilisés dans des milieux aqueux et ils sont stables dans des environnements agressifs. De plus, ils offrent une grande sensibilité, une faible limite de détection et une large gamme de détection [91].

Cette partie présentera différents types de capteurs optiques intégrés les plus couramment utilisés dans le domaine de la détection. Il s'agit notamment des structures guidantes, des interféromètres tels que l'interférométrie de Young et de Mach-Zehnder, des micro-résonateurs, des miroirs de Bragg et des microcavités.

1.2.1.1. Structures guidantes

Les guides d'onde optiques sont des dispositifs qui permettent de guider la lumière d'un point à un autre, à travers un cœur optique entouré d'un milieu (de confinement) ayant un indice de réfraction plus faible. Les fibres optiques sont des guides d'onde optiques traditionnels les plus connus, et elles sont largement utilisées dans le domaine des télécommunications (figure 1.2–2a). Elles offrent une grande efficacité et fiabilité pour transporter des informations sous forme de lumière d'un dispositif à un autre, ainsi que dans le domaine de la détection dans le MIR [92]. Cependant, il est difficile d'intégrer les fibres optiques dans des dispositifs optiques miniaturisés, ce qui limite leur utilisation dans le développement de capteurs optiques intégrés. Pour cette raison, les guides d'onde optiques ont été développés pour réaliser une fonction similaire à celle des fibres optiques, mais dans un format adapté à l'intégration sur une puce. La Figure 1.2–2b illustre un schéma d'un guide d'onde optique en structure « ridge ». L'indice de réfraction de la couche guidante (le cœur) doit être supérieur à celui de la couche de confinement (la gaine) ainsi qu'à celui du substrat.

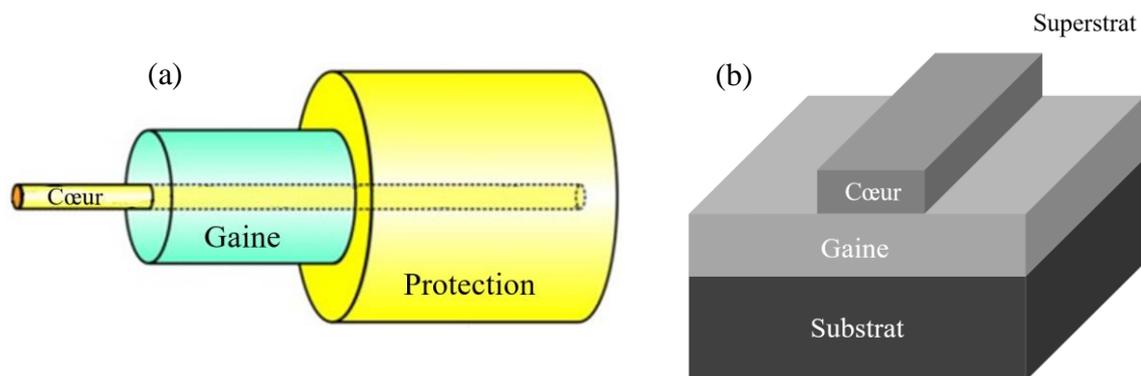


Figure 1.2-2 : Image schématique d'une structure guidante : (a) fibre optique, (b) guide d'onde optique « ridge ».

Une structure guidante peut prendre différentes formes géométriques, mais son principe de guidage de la lumière reste le même quelle que soit sa configuration [93]. La figure 1.2-3 montre un exemple de trois guides d'onde optiques intégrés les plus couramment utilisés dans le domaine de la détection optique : « rib », « ridge » et « slot ». La lumière propagée à travers les structures « ridge » ou « rib » est limitée à l'intérieur du cœur du guide d'onde. Tandis que dans l'architecture d'un guide d'onde « slot », la lumière peut être largement piégée entre deux rails.

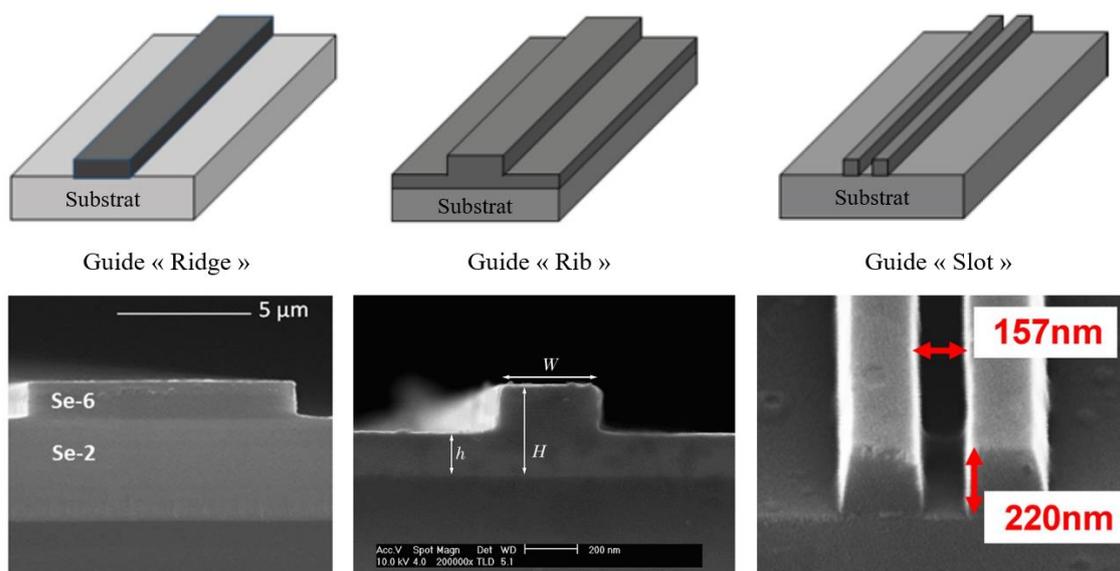


Figure 1.2-3 Images schématiques et MEB des guides d'onde intégrés les plus couramment utilisés dans la détection optique: « ridge » [4], « rib » [94] et « slot » [95].

Des études ont été menées ces dernières années pour améliorer la conception des guides d'onde optiques pour des applications de détection [19]. La figure 1.2-4 présente les propriétés optiques des guides d'onde de type « ridge », « rib » et « slot ». Cette figure montre que plus la lumière incidente est confinée dans la couche de cœur, plus les pertes optiques sont faibles. Par exemple, le guide d'onde « rib » présente une faible perte optique et une sensibilité plus faible que celle des deux autres structures guidantes. Le guide d'onde de type « slot » présente une perte optique importante avec une sensibilité très élevée [96]. Finalement, les guides d'onde de type « ridge » offrent un excellent compromis entre les pertes optiques et la sensibilité [97]. Pour cette raison, la structure « ridge » a été sélectionnée dans le cadre de ce travail pour effectuer la détection dans le domaine du MIR.

En effet, les structures guidantes sont considérées comme les structures de base d'un transducteur optique intégré. Ce dernier peut être utilisé en d'autres structures telles que les interféromètres et les micro-résonateurs, comme décrit ci-dessous.

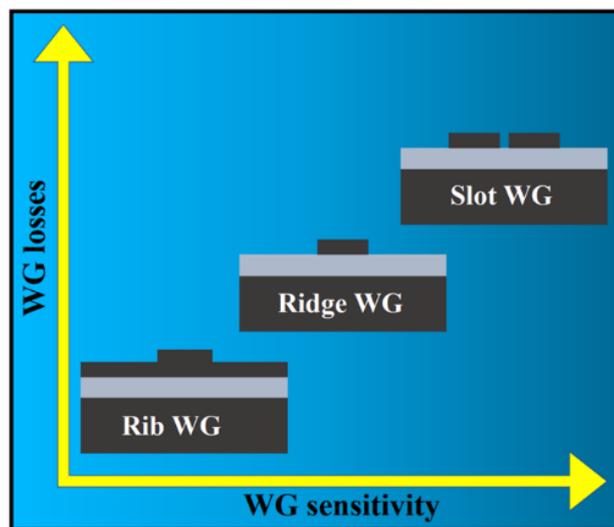


Figure 1.2-4 : Comparaison des propriétés optiques des trois guides d'onde les plus couramment utilisés dans le domaine de détection [19].

1.2.1.2. Structures interférométriques : Young et Mach-Zehnder

Les transducteurs optiques intégrés dans des structures d'interférométrie sont basés sur des guides d'onde optiques prenant deux formes géométriques différentes. La forme géométrique en Y, appelée la structure de Young [98], et la même forme mais avec une seconde branche en Y à la sortie de la lumière, appelée la structure de Mach-Zehnder [99]. Le terme « interféromètre » est utilisé parce que ces transducteurs exploitent le phénomène d'interférences entre les ondes lumineuses pour détecter des molécules. Le mode de fonctionnement de ces deux types d'interféromètres est le même : la lumière incidente injectée à l'entrée du guide est divisée en deux parties, l'une se propage dans le bras de référence et l'autre dans le bras de détection. La figure 1.2-5a illustre un schéma d'un transducteur à base de l'interféromètre Mach-Zehnder (IMZ).

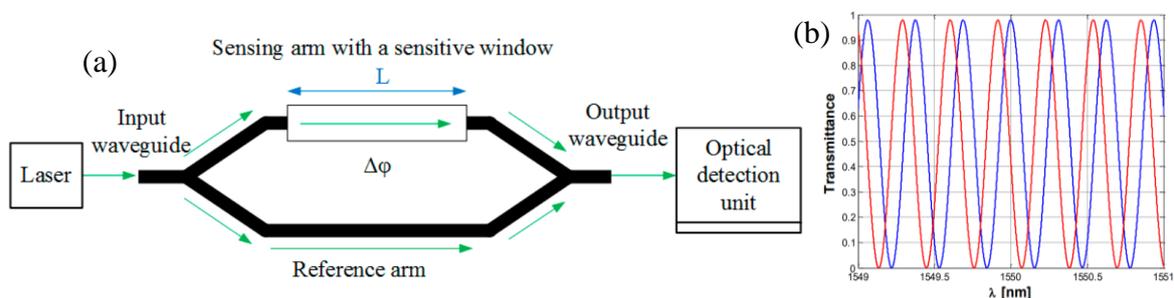


Figure 1.2-5 : (a) Schéma de l'interféromètre Mach-Zehnder basé sur un guide d'onde optique intégré [100]. (b) Spectre de transmittance du capteur IMZ : les courbes bleue et rouge correspondent respectivement aux spectres de référence et de présence de l'analyte [101].

La présence de molécules à la surface de la branche de détection (superstrat) induit une variation de l'indice de réfraction du milieu de détection. Par conséquent, un décalage de phase $\Delta\phi$ (équation 1.2-

1) de la lumière propagée dans le bras de détection (courbe rouge) apparaît par rapport à celle propagée dans le bras de référence (courbe bleue), figure 1.2–5b.

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{eff,ref} - n_{eff,sens}) \quad \text{Équation 1.2–1}$$

Avec L la longueur physique du guide d'onde en interaction avec les mesurandes, λ est la longueur d'onde de travail, $n_{eff,ref}$ et $n_{eff,sens}$ sont les indices effectifs du bras de référence et de détection respectivement [100]. En revanche, les transducteurs interférométriques de Young et de Mach-Zehnder permettent de détecter des molécules dans le proche infrarouge avec une faible limite de détection de l'ordre de 9.10^{-9} et 6.10^{-7} UIR respectivement [102-105].

1.2.1.3. Micro-résonateurs

Les micro-résonateurs sont des transducteurs optiques intégrés connus pour leur petite taille de l'ordre du micromètre. Ils se caractérisent par leur capacité à guider la lumière sur une grande distance dans un dispositif miniaturisé et compact. L'utilisation de micro-résonateurs comme dispositifs de détection optique est très efficace. Le passage de la lumière dans la cavité circulaire permet une interaction importante entre la lumière incidente et les molécules à détecter. La longueur de cette interaction est déterminée par le nombre de tours de la lumière dans la cavité, ce qui permet une sensibilité très élevée et des limites de détection très basses. En comparaison avec les structures guidantes, dont l'interaction est déterminée par la longueur physique du guide, ce qui limite la performance et la miniaturisation des guides d'onde classiques dans le domaine de détection.

Dans un micro-résonateur, deux types de modes de propagation de la lumière existent en fonction de la forme géométrique de la cavité résonante : les modes guidés avec des structures en forme d'anneau (figure 1.2–6a) ou en forme d'hippodrome (forme oblongue) ; et les modes en galerie avec des structures en micro-disques (figure 1.2–6b).

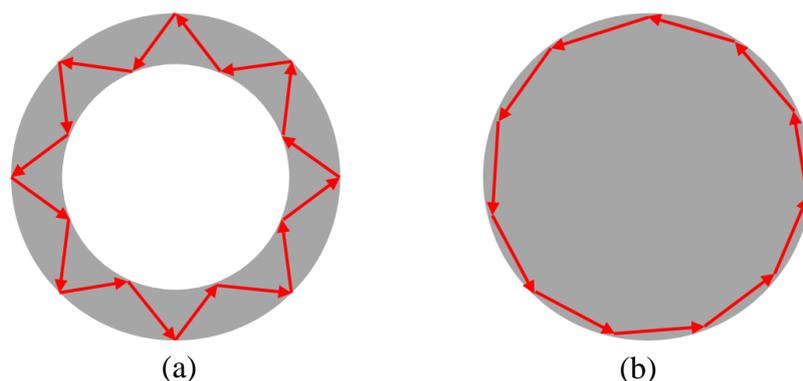


Figure 1.2–6 : Schéma des modes de propagation du rayonnement dans un micro-résonateur circulaire en fonction de la configuration de la cavité résonante : (a) Modes guidés dans un anneau ; (b) Modes de galerie dans un microdisque.

En pratique, les micro-résonateurs circulaires sont généralement couplés à une structure guidante, séparés par un espace (l'air par exemple). La figure 1.2–7 montre un schéma d'un micro-résonateur constitué d'une cavité résonante circulaire en forme d'anneau, couplée à un guide d'onde optique

classique en structure ridge. Le principe de fonctionnement d'un micro-résonateur circulaire est identique pour toutes les configurations de cavités résonantes. En injectant un signal optique composé de plusieurs longueurs d'onde dans le guide d'onde classique (figure 1.2-7a), la lumière se divise en deux parties, au niveau du gap (figure 1.2-7b). Une partie de la lumière continue son chemin, pour la mesure de référence (figure 1.2-7c), tandis que l'autre partie est couplée dans la cavité résonante (figure 1.2-7d). Après un tour complet, une partie de la lumière est recouplée dans le guide d'onde classique, tandis que l'autre reprend son chemin circulaire. La lumière recouplée interfère avec la lumière directement transmise (référence) pour finalement générer un spectre d'interférence en sortie du guide classique (figure 1.2-7e), qui peut être mesuré en utilisant un « analyseur de spectre optique » (OSA) [19].

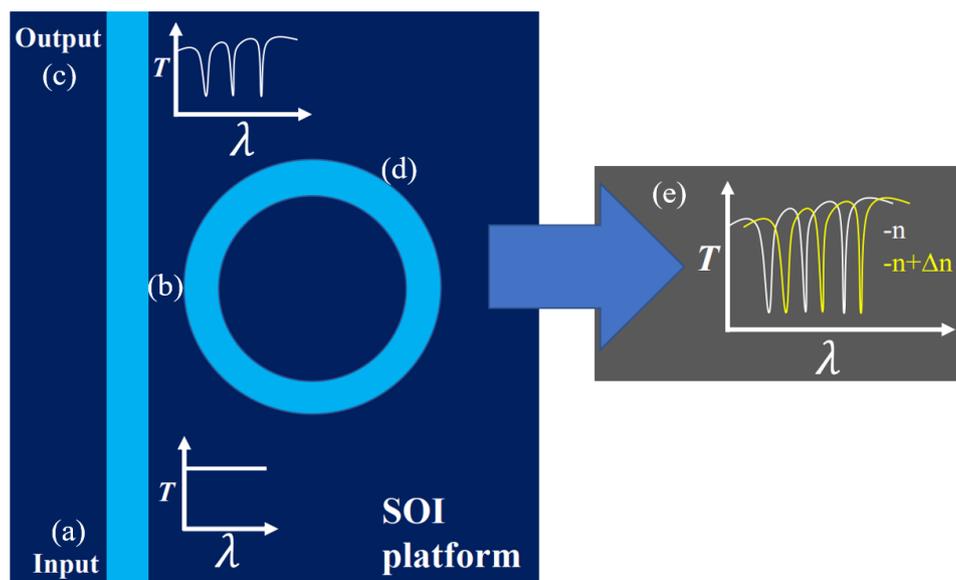


Figure 1.2-7 : Principe de la détection utilisant un micro-résonateur circulaire [19].

Cependant, parmi les différents types de transducteurs optiques intégrés mentionnés ci-dessus, les micro-résonateurs optiques sont les structures photoniques intégrées les plus souvent utilisées comme dispositifs de détection. En raison de leur taille compacte, de leur facilité d'ingénierie et d'intégration sur une puce, de leur sensibilité élevée et de leur réponse rapide [106-111].

1.2.1.4. Structures multicouches : Miroir de Bragg et microcavité

Un transducteur optique intégré conçu pour des applications de détection peut être aussi basé sur des structures multicouches ayant différents indices de réfraction, telles que des miroirs de Bragg et des microcavités, qui seront détaillées dans les paragraphes suivants.

a) Miroir de Bragg

Un miroir de Bragg est un système optique formé par l'alignement vertical régulier de deux couches ayant des indices de réfraction différents ($n_1 > n_2$), avec des épaisseurs optiques identiques telles que $n_1 \cdot e_1 = n_2 \cdot e_2$. Où, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction, et e_1 et e_2 sont les épaisseurs des couches 1 et 2. La figure 1.2-8 représente un schéma, vue en tranche, de la structure d'un miroir de Bragg. Avec N qui représente le nombre de motifs (n_1, e_1, n_2, e_2), comprenant la couche 1 suivie de la couche 2.

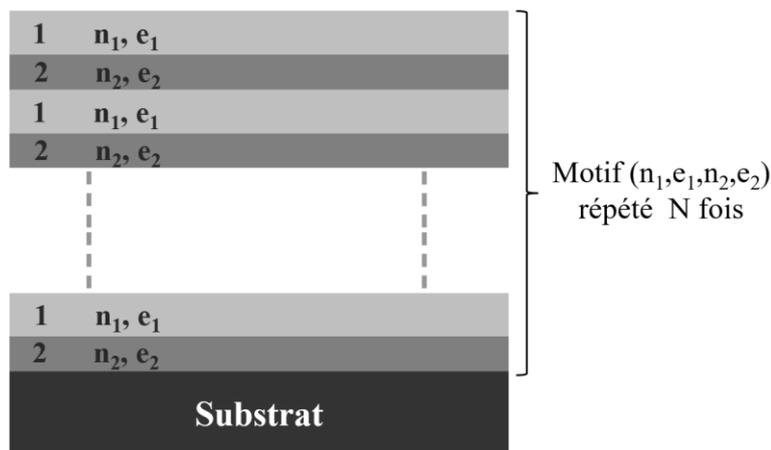


Figure 1.2–8 : Schéma, vue en tranche, d'un miroir de Bragg.

Un miroir de Bragg est défini par la formation d'une bande interdite photonique $\Delta\lambda$ centrée autour de la longueur d'onde λ_B (ou λ_0), appelée longueur de Bragg. Cette longueur d'onde est égale à quatre fois l'épaisseur optique des monocouches 1 et 2, telle que $\lambda_B = 4n_1.e_1 = 4n_2.e_2$. La figure 1.2–9 illustre un exemple d'un spectre de réflectance obtenu en fonction de la longueur d'onde dans le visible d'un miroir de Bragg. Notons que l'apparition de franges d'interférence est due aux interfaces entre les couches d'indices de réfraction différents. Ce graphe montre que la bande interdite est centrée autour de la longueur d'onde de Bragg de 561 nm [112]. Celle-ci est sensible aux variations de l'indice de réfraction des couches ayant des indices de réfraction n_1 et n_2 . Cette caractéristique permet d'utiliser un miroir de Bragg dans le domaine de la détection [113,114].

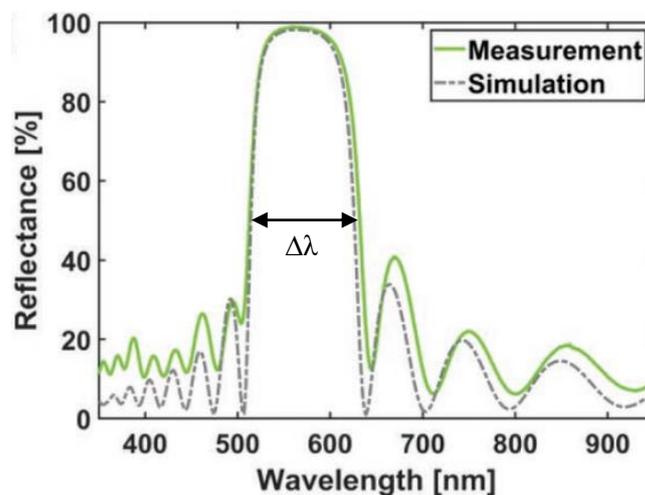


Figure 1.2–9 : Ajustement du spectre de réflectance théorique au spectre expérimental d'un miroir de Bragg [112].

Notons, que la bande interdite photonique $\Delta\lambda$ empêche la propagation des ondes électromagnétiques à travers les milieux d'indices n_1 et n_2 , qui peut être donnée par la relation suivante :

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda_B \Delta n}{\pi n} ; \text{ Avec } n = \frac{n_1+n_2}{2} \text{ et } \Delta n = |n_2 - n_1| \quad \text{Équation 1.2–2}$$

b) Microcavité

La microcavité est un dispositif optique qui se compose de deux miroirs de Bragg : Miroir 1 et Miroir 2, appelés respectivement miroir supérieur et miroir inférieur. Le miroir 1 est formé d'une succession de couches alternées de deux milieux avec des indices de réfraction n_1 et n_2 , et des épaisseurs e_1 et e_2 , répétées N_1 fois. Par contre, le miroir 2 est constitué d'une succession de deux couches alternées avec des indices n_2 et n_1 , et des épaisseurs e_2 et e_1 , répétées N_2 fois. Ces deux miroirs sont séparés par une couche active dont l'indice de réfraction est n_1 (avec $n_1 > n_2$) et dont l'épaisseur e_c est deux fois supérieure à l'épaisseur e_1 de la couche 1 ($e_c = 2e_1$). La figure 1.2–10 représente un schéma, vue en tranche, de la structure d'une microcavité.

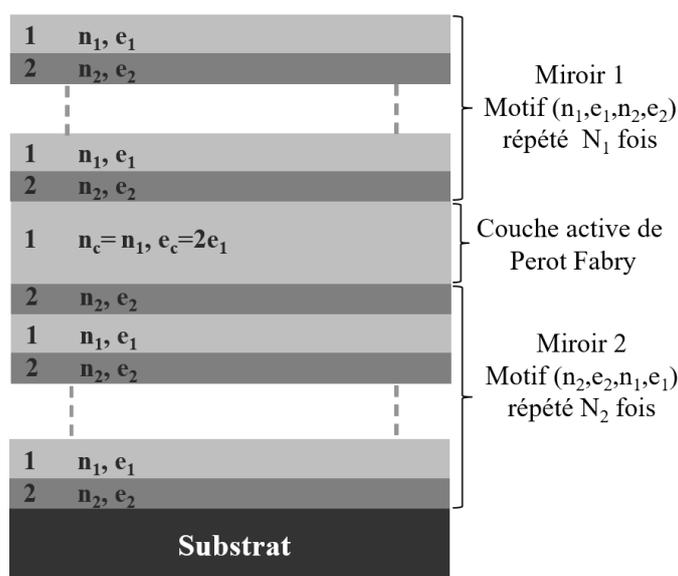


Figure 1.2–10 : Schéma, vue en tranche, d'une microcavité.

La réflectance observée dans le spectre de microcavité montre la présence de deux plateaux de réflectivité spectrale élevée, comme le montre l'exemple de la figure 1.2–11. Ces deux plateaux sont séparés par un pic situé à la longueur d'onde de résonance, notée λ_{res} , qui est centrée autour de la longueur d'onde de 800 nm.

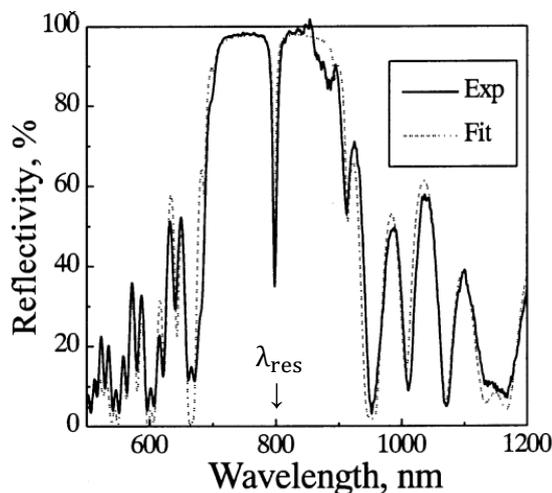


Figure 1.2–11 : Ajustement du spectre de réflectance théorique au spectre expérimental d'une microcavité [115].

La longueur d'onde de résonance obéit à la relation d'équation 1.2–3. Cette longueur d'onde est liée aux épaisseurs optiques ($n_1.e_1$ et $n_2.e_2$) des couches qui constituent la microcavité.

$$\lambda_{res} = 4n_1e_1 = 4n_2e_2 = 2n_1e_c \quad \text{Équation 1.2–3}$$

En pratique, le pic à la longueur d'onde de résonance (λ_{res}) appelé « pic de Fabry Pérot » est sensible aux variations de l'indice de réfraction des couches ayant des indices de réfraction n_1 et n_2 . Cette variation peut être exploitée, comme un capteur optique intégré permettant la détection de certaines molécules [116-118].

1.2.2. Modes de détection

Les transducteurs optiques intégrés présentent la partie essentielle du processus de détection, dans lequel les analytes sont détectés. Comme déjà évoqué dans l'introduction de ce chapitre, deux modes de détection peuvent être distingués : le mode évanescent et le mode en volume, dépendant de la nature des guides d'onde utilisés, qu'ils soient massifs ou nanostructurés, respectivement.

a) Détection en surface

La détection par le mode évanescent (en surface) est appliquée dans des guides d'onde optiques basés sur des matériaux en couches minces, des fibres optiques et les techniques ATR (Attenuated Total Reflection) [119,120]. La lumière propagée dans le cœur du guide d'onde génère une densité d'énergie sous forme exponentielle qui peut pénétrer dans le milieu environnant. La figure 1.2–12 présente un schéma de principe de la détection en mode évanescent par absorption en utilisant un guide d'onde optique basé sur des couches minces.

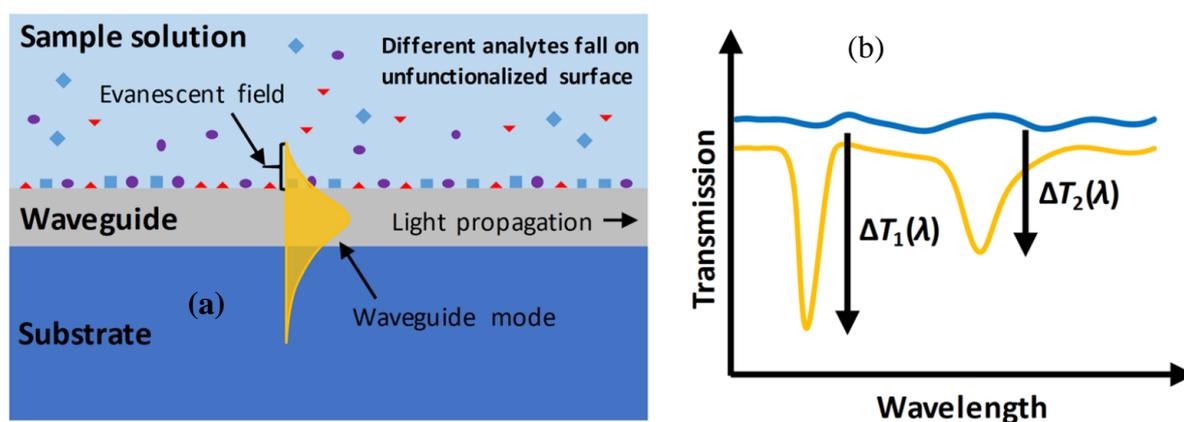


Figure 1.2–12 : (a) Schéma de principe de détection en mode évanescent. (b) Spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde : courbe de référence en bleu et pics d'absorption en jaune correspondants aux molécules à détecter [121].

La figure 1.2–12a illustre la propagation de la lumière dans la couche guidante et la pénétration du champ évanescent dans les milieux substrat et superstrat. La présence de l'analyte sur la surface du guide d'onde (zone de détection) modifie les propriétés optiques de la lumière propagée, permettant de détecter des molécules en analysant la lumière propagée à la sortie du guide. La figure 1.2–12b montre

un exemple d'un spectre de transmission en fonction de la longueur d'onde : courbe de référence en bleu (mesure sans analytes), et les pics d'absorption en jaune correspondant aux molécules à détecter.

Cependant, la détection par le mode évanescent est très sensible et peut être encore améliorée en augmentant la profondeur de pénétration du champ évanescent dans le milieu de détection. Cette profondeur peut être augmentée par la conception du guide d'onde : le choix des indices de réfraction ou la dimension du guide d'onde en fonction de la longueur d'onde utilisée.

b) Détection en volume

Un autre type de détection utilisé dans les capteurs optiques intégrés est appelé détection volumique. Ce mode de détection peut être mis en œuvre dans un guide d'onde basé sur un matériau poreux [111], ou un guide d'onde « slot » [122]. L'avantage de ce type de guide d'onde est que les molécules à détecter peuvent pénétrer dans les pores, ou entre les deux rails, comme illustré dans les figures 1.2–13a et b, respectivement.

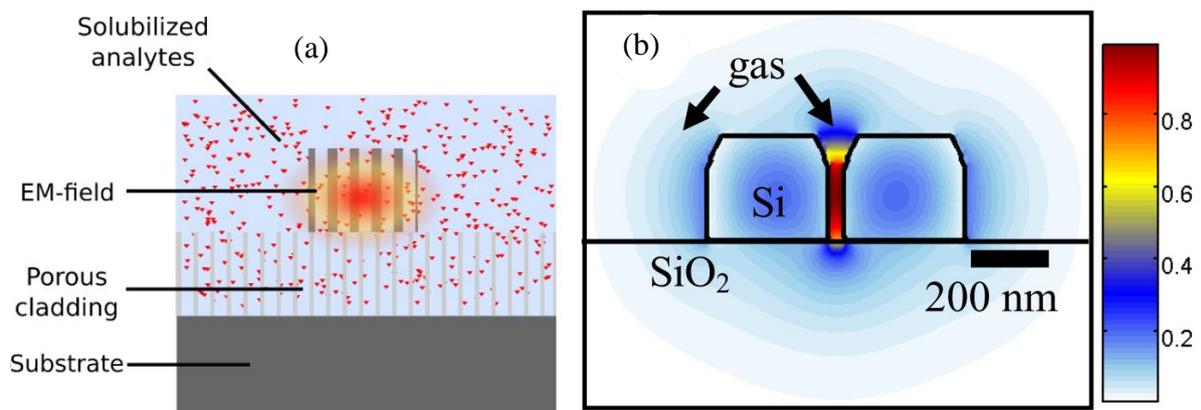


Figure 1.2–13 : Détection en mode volumique dans un guide d'onde optique : (a) matériau poreux [111], (b) structure « slot » [122].

Dans ce cas, les mesurandes n'interagissent pas seulement avec la partie évanescente de la lumière, mais aussi directement avec la partie du champ qui se propage dans la couche guidante ou entre les deux rails, respectivement. Il en résulte une plus grande interaction et une amélioration importante de la capacité à détecter un très petit nombre de molécules avec une grande sensibilité. Prenons un exemple, Girault et al. [110] ont développé un micro-résonateur circulaire en SiP, fonctionnant dans le PIR autour de la longueur d'onde de $1.55 \mu\text{m}$. La figure 1.2–14a montre un exemple de résultats expérimentaux de spectres de transmission pour un micro-résonateur en SiP : sans analytes en courbe noire et avec une solution aqueuse de glucose en courbe rouge. La figure 1.2–14b représente la variation du décalage $\Delta\lambda$ en fonction de la variation de l'indice de réfraction de la couche de superstrat du μ -résonateur en SiP pour trois concentrations différentes de glucose. Ce système atteint une sensibilité élevée de 560 nm/RIU et une limite de détection de $8 \cdot 10^{-5} \text{ RIU}$, ce qui est plus sensible qu'un transducteur optique intégré basé sur des couches minces de chalcogénure [123].

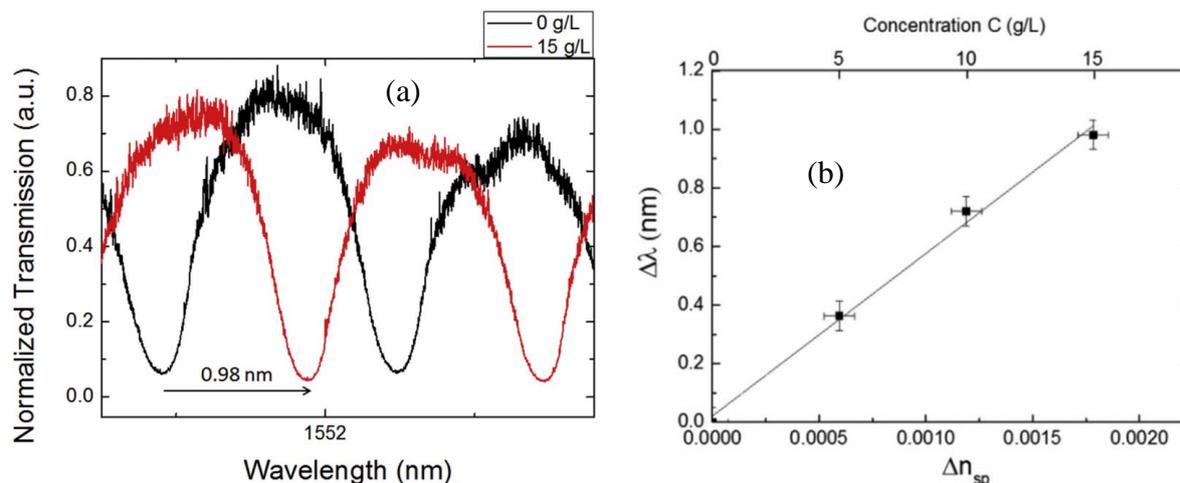


Figure 1.2–14 : (a) Résultats expérimentaux des spectres de transmission pour un μ -résonateur en SiP : courbe noire correspond à de l'eau désionisée (0 g/L) et la courbe rouge correspond à une solution aqueuse de glucose (15 g/L). (b) La variation du décalage $\Delta\lambda$ en fonction de la variation de l'indice de réfraction dans la couche de superstrat du μ -résonateur en SiP pour trois concentrations différentes de glucose [110].

Dans cette partie, nous avons introduit les différents types de transducteurs optiques intégrés les plus utilisés dans le domaine de la détection des molécules, ainsi que les principes de la détection des molécules en mode évanescent et en mode volumique. Dans la suite, nous présentons le domaine spectral de la détection de molécules dans le MIR. Nous explorons ensuite les applications de détection de molécules dans cette région spectrale à l'aide de transducteurs optiques intégrés à base des matériaux massifs et des matériaux poreux.

1.3. Domaine spectral de détection : le MIR

Au cours de la dernière décennie, plusieurs méthodes de détection de molécules ont été proposées. Il s'agit de capteurs électrochimiques [124,125], de capteurs de combustion catalytique [126,127], de capteurs à semi-conducteurs basés sur le transfert de charges [128,129], et de capteurs optiques basés sur la spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge [130]. Parmi ceux-ci, les capteurs optiques fonctionnant dans le domaine spectral infrarouge sont largement utilisés dans les applications de détection, en raison de leur meilleure sélectivité, de leur large plage de mesure, de leur haute précision, de leur temps de réponse plus rapide, de leur meilleure stabilité, de leur rapport signal/bruit élevé et de leur longue durée de vie [131]. Comme mentionné précédemment, la détection dans le domaine spectral du MIR (2.5–25 μm) est considérée comme une nouvelle génération de développements de capteurs optiques, qu'ils soient chimiques ou biologiques [132]. La plupart des molécules, en particulier les molécules organiques, possèdent des bandes d'absorption qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans le MIR. La figure 1.3–1 représente les spectres d'absorption dans le MIR des molécules organiques et inorganiques.

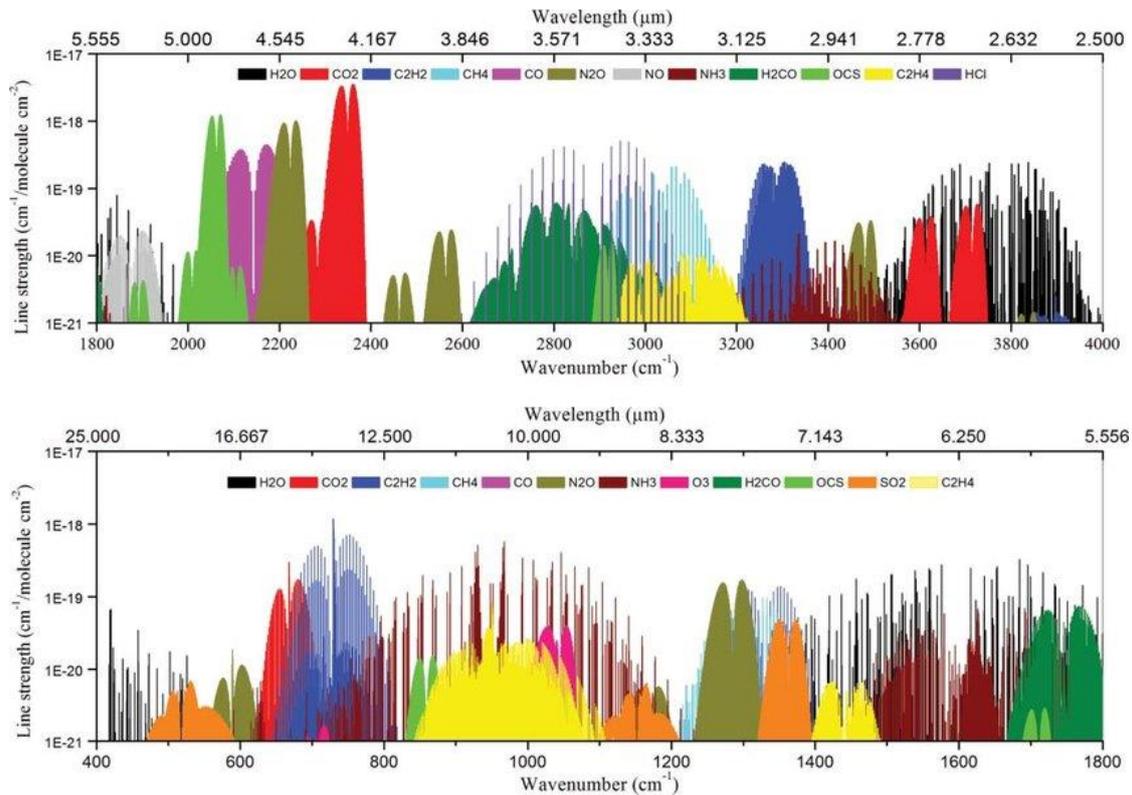


Figure 1.3-1 : Spectres d'absorption des espèces atmosphériques (HITRAN) [133].

Dans la partie suivante, nous présentons l'état de l'art de la détection de certaines des molécules les plus étudiées par un capteur optique intégré fonctionnant dans le MIR. Il s'agit du dioxyde de carbone (CO_2), de l'acétylène (C_2H_2) et du méthane (CH_4).

1.4. Transducteur optique fonctionnant dans le MIR

Comme mentionné précédemment, le développement de transducteurs optiques intégrés fonctionnant dans la région spectrale du MIR doit être basé sur des matériaux transparents dans cette gamme de longueurs d'onde spectrales. Cette section présente la détection des molécules dans la région spectrale du MIR à l'aide de transducteurs optiques intégrés, en modes évanescent et volumique.

1.4.1. Détection par mode évanescent

Comme déjà évoqué, la détection par mode évanescent se réalise à l'aide de transducteurs optiques basés sur des matériaux massifs. Un grand nombre de travaux ont été publiés concernant la détection des molécules dans le MIR en mode évanescent, notamment la détection du dioxyde de carbone (CO_2), de l'acétylène (C_2H_2) et du méthane (CH_4).

La détection du CO_2 a été réalisée autour de la longueur d'onde de 4.3 μm . Ottonello-Briano et al. [134] ont développé un guide d'onde optique suspendu à base de silicium pour atteindre une limite de détection inférieure à 1000 ppm avec un facteur de confinement (Γ) de 44 %. Ranacher et al. [135] ont

développé un guide d'onde en silicium déposé sur une couche de Si_3N_4 pour atteindre une limite de détection d'environ 500 ppm avec un rapport de champ évanescent de l'ordre de 14 – 16 %.

La détection du C_2H_2 est également réalisée dans le MIR, autour d'une longueur d'onde de 3 μm . Jin et al. [136] ont développé un guide d'onde « ridge » en silicium, obtenant une limite de détection inférieure à 50 000 ppm avec des pertes optiques de 1.74 dB/cm. Vik et al. [137] ont développé un guide d'onde « rib » suspendu en Ta_2O_5 fonctionnant autour de la longueur d'onde de 2.56 μm pour atteindre une limite de détection de l'ordre de 7 ppm, avec des pertes optiques de 6.8 dB/cm.

La détection du CH_4 a été largement étudiée dans le domaine du MIR autour de 3.3 μm . Jin et al. [136] ont développé un guide d'onde en silicium pour avoir une limite de détection inférieure à 50 000 ppm, avec un rapport de champ évanescent d'environ 0.05 à 0.28 % et des pertes optiques de l'ordre de 1.74 dB/cm. Han et al. [138] ont développé un guide d'onde en verres de chalcogénure (ChG) pour atteindre une limite de détection d'environ 25 000 ppm avec un rapport de champ évanescent de 8 % et des pertes optiques égales à 7 dB/cm. Su et al. ont [139] développé un guide d'onde en chalcogénure pour atteindre une limite de détection de 10 000 ppm avec une perte optique de 8 dB/cm et un Γ de 12.5 %. Al-Husseini et al. [90] ont développé un guide d'onde « ridge » en SiN_x avec une limite de détection (LD) obtenue de 9100 ppm. Bi et al. [140] ont développé un guide d'onde « ridge » en Nb_2O_5 , pour avoir une limite de détection égale à 348 ppm, des pertes optiques de 6.06 dB/cm et un Γ de 11.53 %. Pi et al. [141] ont développé un guide « ridge » en ChG : LD = 141 ppm, des pertes optiques de 1.52 dB/cm et un Γ de 7.8 %. De plus, le méthane a une bande d'absorption dans le MIR à la longueur d'onde de 7.7 μm . Liu et al. [142] ont développé un guide d'onde en SiGe permettant d'atteindre une limite de détection inférieure à 366 ppm avec un facteur de confinement de 0.17 %.

D'autres analytes peuvent également être détectés dans la région spectrale du MIR, tels que l'ammoniac (NH_3), le toluène, la cocaïne et l'hexafluorure de soufre (SF_6). Le tableau 1.4-1 présente l'état de l'art des capteurs optiques intégrés fonctionnant dans le MIR en mode évanescent pour la détection des molécules. En terme de performances, les capteurs doivent offrir les limites de détection les plus basses possibles, les pertes optiques les plus faibles et le facteur de champ évanescent le plus élevé possible.

Tableau 1.4-1 : État de l'art des capteurs optiques intégrés fonctionnant dans le MIR en mode évanescent.

Structure guidante	Analytes (Gaz)	Lambda (µm)	LD (ppm)	Pertes optiques (dB/cm)	Γ (%)	Référence
Si ridge	CO ₂	4.23	50000	-	-	[143]
Si Ridge (suspendu)	CO ₂	4.24	1000	3 - 4	44	[134]
Si Strip	CO ₂	4.26	500	3.98 - 5.6	14 - 16	[135]
Si Ridge	C ₂ H ₂	3.00 - 3.06	50 000	1.74	-	[136]
Ta ₂ O ₅ Rib	C ₂ H ₂	2.566	7	6.8	107	[137]
Si Ridge	CH ₄	3.29 - 3.33	50 000	1.74	0.05 - 0.28	[136]
ChG (Spirale)	CH ₄	3.31	2 5000	7	8	[138]
ChG (Spirale)	CH ₄	3.31	10 000	8	12.5	[139]
SiN _x Ridge	CH ₄	3.320	9 100	8	-	[90]
Si _{0.21} Ge _{0.79}	CH ₄	7.7	366	2 - 3	0.17	[142]
Nb ₂ O ₅ Ridge	CH ₄	3.291	348	6.06	11.53	[140]
ChG Ridge	CH ₄	3.291	141	1.52	7.8	[141]
Ge ruban	NH ₃	9.54	0.4	1	1.2	[144]
Si (suspendu)	Toluène	6.65	75	4.3	24.3	[145]
Ge ruban	Toluène	6.68	7	5	1.1	[146]
Ge	Cocaïne	5.8	200	-	-	[147]
ChGs	SF ₆	10.55	10	-	-	[148]

Dans cette section, nous avons présenté des exemples de détection de molécules dans la région spectrale du MIR à l'aide de transducteurs optiques intégrés dans des matériaux massifs, tels que la détection en mode évanescent. Dans la suite, nous faisons le point sur l'état de l'art de la détection de molécules en mode volumique et dans le domaine du MIR.

1.4.2. Détection en mode volumique

Comme déjà mentionné, un transducteur optique intégré à base de matériaux poreux (et aussi la structure guidante « slot ») offre une détection volumique des molécules cibles, grâce à la possibilité d'infiltration de ces molécules dans les pores. Cependant, peu de publications ont été publiées sur les développements des transducteurs optiques intégrés fonctionnant dans le domaine spectral du MIR (Moyen Infrarouge).

Zegadi et al. [149] ont simulé un guide d'onde « ridge » en germanium fonctionnant autour de $7.7 \mu\text{m}$, obtenant une LD de 1.89 ppm et une sensibilité de 1.8 nW/ppm . D'autres travaux ont été réalisés par Duris et al. [150] sur le développement d'un transducteur optique intégré basé sur une microcavité symétrique en silicium poreux fonctionnant dans le MIR. La figure 1.4–1a présente une image MEB, vue en tranche, d'une microcavité en SiP. Les deux miroirs sont conçus avec une alternance N égale à 5 pour le miroir supérieur et 5 pour le miroir inférieur avec deux couches poreuses d'indices de réfraction $n_1 = 2.07$ et $n_2 = 1.45$ à la longueur d'onde de $6.5 \mu\text{m}$. Avec des épaisseurs e_1 et e_2 respectivement égales à $0.80 \mu\text{m}$ et $1.10 \mu\text{m}$. La couche active a été développée avec une couche poreuse d'indice de réfraction $n_c = n_1 = 2.07$ à la longueur d'onde de $6.5 \mu\text{m}$, avec une épaisseur $e_c = 2e_1 = 1.60 \mu\text{m}$. La réflectance observée dans le spectre de la microcavité montre la présence de deux plateaux de réflectivité spectrale élevée, (figure 1.4–1b). Ces deux plateaux sont séparés par un pic de résonance obtenu à la longueur d'onde de résonance, notée λ_{res} , qui est centrée autour de la longueur d'onde de $6.5 \mu\text{m}$.

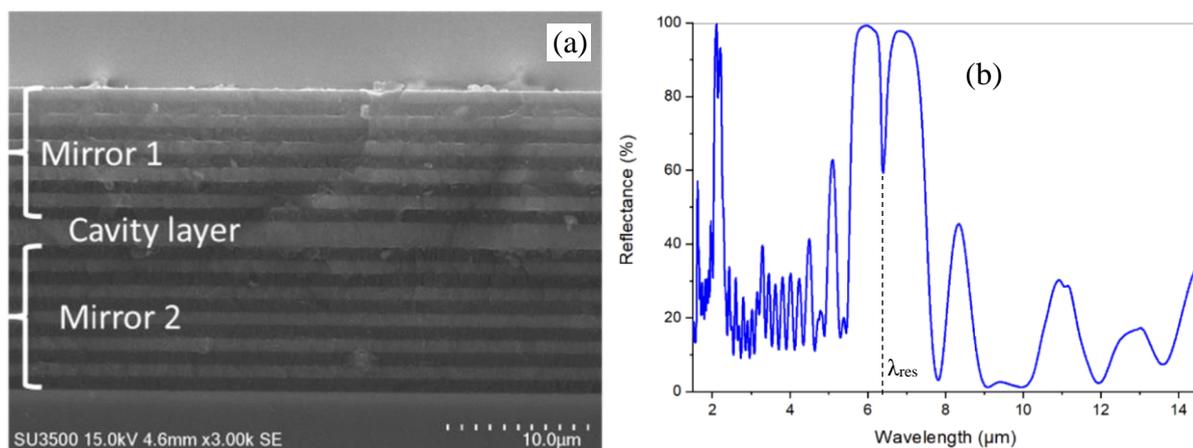


Figure 1.4–1 : (a) Image MEB, vue en tranche, d'une microcavité en SiP ; (b) Spectre de réflectance d'une microcavité en SiP dans le MIR [150].

Le pic de résonance à la longueur d'onde λ_{res} est sensible aux variations de l'indice de réfraction des couches ayant des indices de réfraction n_1 et n_2 . Cette variation peut être exploitée comme un capteur optique de molécules. En 2022, Zegadi et al. [151] ont simulé une microcavité asymétrique en GeP, fonctionnant dans la région spectrale du MIR, pour la détection de SF_6 (Hexafluorure de soufre) autour

de la longueur d'onde de $10.55 \mu\text{m}$. La microcavité a été basée sur deux miroirs avec une alternance de N_1 et N_2 égales à 2 et 6 pour le miroir supérieur et inférieur respectivement, avec deux couches de GeP d'indices de réfraction $n_1 = 2.048$ et $n_2 = 1.367$ à la longueur d'onde de $10.55 \mu\text{m}$. Avec des épaisseurs e_1 et e_2 respectivement égales à $1.29 \mu\text{m}$ et $1.93 \mu\text{m}$. La figure 1.4–2a et b présente deux spectres de réflectance obtenus de la microcavité asymétrique en GeP : sans gaz et avec une concentration de 1000 ppm de SF_6 dans l'air, respectivement. Le spectre de réflectance dans la figure 1.4–2b montre une augmentation de la réflectance du pic de résonance autour de la longueur d'onde de $10.55 \mu\text{m}$, de 0 % jusqu'à 9.23 % à cause de l'absorption des molécules de SF_6 à cette longueur d'onde. Ce système peut atteindre une limite de détection théorique estimée à 1 ppb, ce qui est 1000 fois plus petite que celle rapportée dans la littérature [152].

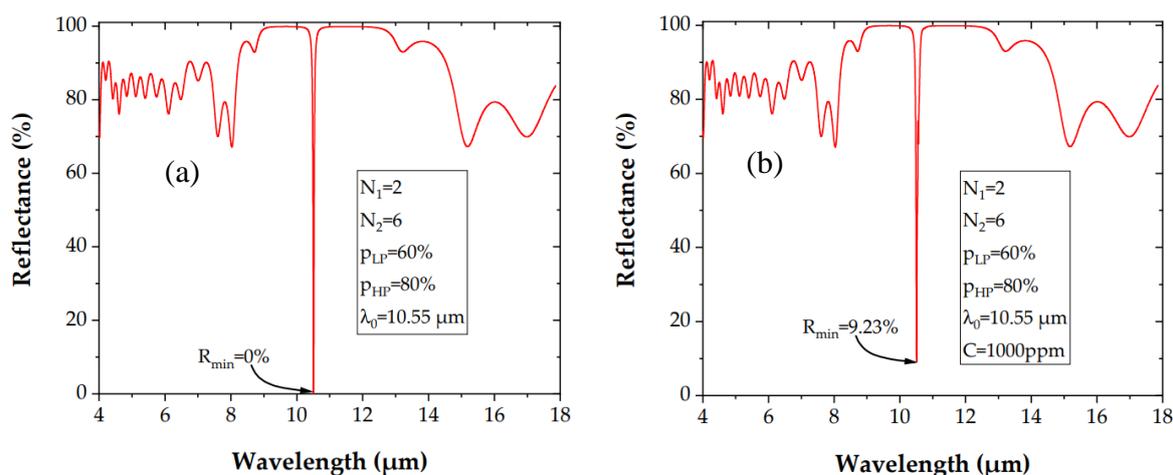


Figure 1.4–2 : Spectre de réflectance d'une microcavité asymétrique en GeP : (a) sans gaz et (b) avec une concentration de 1000 ppm de SF_6 dans l'air [151].

1.5. Conclusion

Le silicium et le germanium sont des matériaux très connus pour leurs propriétés optiques dans le domaine du MIR (moyen infrarouge). Le silicium est transparent dans la région spectrale jusqu'à $8 \mu\text{m}$, tandis que la transparence du germanium peut aller jusqu'à la longueur d'onde de $14 \mu\text{m}$. Ces propriétés optiques offrent à ces deux matériaux un grand intérêt pour être utilisés dans la fabrication de transducteurs optiques intégrés fonctionnant dans le MIR, pour des applications de détection de molécules. La gamme spectrale du MIR est considérée comme la région des modes de vibration et de rotation de la plupart des molécules polluantes présentes dans l'eau, l'air et l'environnement. Cette propriété d'absorption moléculaire permet à un capteur optique de détecter sélectivement et de distinguer les molécules cibles des autres substances présentes dans leur environnement.

Deux générations de transducteurs optiques intégrés ont été utilisées pour les applications de détection de molécules : la première génération est basée sur des matériaux massifs, permettant une détection en mode évanescent, tandis que la deuxième génération est basée sur des matériaux nanostructurés, permettant une détection volumique. D'abord, les transducteurs optiques basés sur des couches minces de silicium ou de germanium ont été largement étudiés dans la région spectrale du MIR, comme indiqué dans ce chapitre. Ces dispositifs ont permis la réalisation de capteurs avec une grande

sensibilité et une limite de détection très basse. Cependant, la sensibilité (S) et la limite de détection (LD) des transducteurs optiques dépendent fortement de la surface d'interaction entre les molécules cibles et la lumière propagée, de sorte que S augmente et LD diminue avec l'augmentation de la surface d'interaction. Les structures poreuses peuvent répondre à ces besoins, car leur structure poreuse se caractérise par une large surface interne, ce qui permet aux molécules cibles de pénétrer dans les pores. Dans ce cas, la lumière n'interagit pas seulement avec le champ évanescent comme dans le cas des matériaux massifs, mais aussi directement avec la lumière propagée dans la couche guidante et dans la couche de confinement. Par conséquent, une sensibilité très élevée et une limite de détection très faible peuvent être obtenues.

En effet, le silicium poreux (SiP) a fait l'objet de nombreuses études utilisant diverses méthodes de gravure, comme indiqué dans l'état de l'art du SiP. Toutefois, l'anodisation électrochimique a confirmé qu'elle est la méthode la plus adaptée pour le développement de transducteurs optiques intégrés en SiP. Cette méthode de gravure se caractérise par le contrôle de la morphologie, de la taille des pores, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches de SiP. Le silicium poreux est largement utilisé dans la fabrication de transducteurs optiques intégrés, avec différentes structures telles que les structures guidantes, les interféromètres et les structures multicouches. Ces dispositifs sont conçus pour fonctionner dans les régions spectrales du visible et de l'infrarouge [15,110,111,150,153,154].

D'autre part, le germanium poreux (GeP) est également un candidat pour les applications des capteurs optiques intégrés fonctionnant dans le MIR. Plusieurs méthodes de gravure ont été proposées pour la nanostructuration du Ge, comme indiqué dans l'état de l'art. Cependant, seule la gravure électrochimique bipolaire (BEE) a démontré son potentiel d'utilisation dans ce domaine de recherche. Cette méthode a permis de développer une couche de GeP, d'une épaisseur et d'une porosité définies, destinée à la fabrication de transducteurs optiques intégrés en GeP. Deux méthodes de gravure BEE ont été proposées : la méthode conventionnelle (CBEE) et la méthode rapide (FBEE). La première méthode, CBEE, a démontré la capacité de contrôler les morphologies des couches de GeP, avec différents types : « éponge », « sapin » et « arête de poisson », en fonction du degré de passivation de la surface interne du GeP. Tandis qu'une morphologie spongieuse domine dans la fabrication des couches de GeP développées par la méthode FBEE. D'autre part, la méthode CBEE a également montré sa capacité à contrôler la porosité du GeP dans une large gamme, allant de 20 % à 92 %, en comparaison avec celle de FBEE qui produit une faible gamme de porosité (variant de 47 à 62 %). En revanche, cette dernière méthode permet de développer des couches de GeP d'une épaisseur pouvant aller jusqu'à quelques micromètres, supérieure à celle obtenue par la méthode CBEE. Enfin, il convient de préciser qu'un transducteur optique intégré en GeP n'a pu être réalisé expérimentalement.

1.6. Objectifs de la thèse

Les transducteurs optiques basés sur des couches minces massives de silicium ou de germanium ont été largement étudiés dans la région spectrale du MIR, comme le montre le tableau 1.4–1, mais n'ont pas encore été réalisés expérimentalement en utilisant des matériaux poreux. Dans cette thèse, nous nous intéresserons au développement d'un transducteur optique intégré en SiP ou en GeP, pour la détection de molécules dans le domaine spectral du MIR. Le silicium poreux sera utilisé pour permettre une détection dans la plage de mesure de la longueur d'onde jusqu'à 7.7 μm , tandis que le germanium poreux servira à étendre cette plage jusqu'à la longueur d'onde de 14 μm .

Dans un premier temps, nous étudierons des guides d'onde optique ridges réalisés en silicium poreux, soit faiblement dopés, soit fortement dopés pour des applications de détection dans le MIR. Le silicium poreux fortement dopé et particulièrement étudié au laboratoire, sera utilisé pour la fabrication de guides d'onde conçus pour la détection de dioxyde de carbone (CO_2) autour de la longueur d'onde de 4.3 μm . Parallèlement, afin d'augmenter la plage de détection dans le domaine du MIR au-delà de la longueur d'onde de 4.3 μm tout en utilisant la plateforme du SiP, des études sur la fabrication d'un guide d'onde optique en SiP développé à partir d'un substrat de Si faiblement dopé seront également effectuées. En effet, ce type de substrat se caractérise par une faible concentration de porteurs de charges, ce qui permet d'éviter les fortes pertes optiques dues à l'absorption des porteurs de charges présents dans le matériau. Cela permettrait la détection du méthane (CH_4) autour de la longueur d'onde de 7.7 μm , par exemple.

De plus, des études sur l'effet des traitements thermiques sur la propagation de la lumière dans un guide d'onde ridge en SiP seront réalisées pendant la thèse. Ces études viseront à stabiliser la structure poreuse du silicium et à trouver le taux d'oxydation optimal qui permettra à la lumière incidente de se propager à travers le guide d'onde ridge développé au cours de la thèse.

Dans un second temps, une autre alternative utilisant le GeP et permettant d'étendre plus largement la plage de détection jusqu'à 14 μm sera également abordée dans ce travail. Des études sur la formation du GeP par les méthodes de gravure électrochimique bipolaire (BEE) seront effectuées. L'objectif sera de fabriquer des couches de GeP mésoporeuses et homogènes en épaisseur, pour des applications de détection de molécules sur une très large gamme de longueur d'onde allant de 2 à 14 μm .

Chapitre 2 : Elaboration et caractérisations des matériaux poreux pour la fabrication de guides d'onde optiques intégrés

Sommaire

2.1.	Elaboration de matériaux poreux par la gravure électrochimique	44
2.1.1.	Méthode d'obtention du silicium poreux	45
2.1.2.	Méthode d'obtention du germanium poreux.....	46
2.2.	Elaboration des multicouches poreuses	48
2.2.1.	Fabrication d'un guide d'onde plan	49
2.2.2.	Fabrication d'un miroir de Bragg.....	50
2.3.	Caractérisations des couches poreuses.....	51
2.3.1.	Microscopie électronique à balayage	51
2.3.2.	Spectroscopie PIR et MIR.....	52
2.3.3.	Oxydation du silicium poreux.....	53
2.3.4.	Détermination de l'indice effectif et de la porosité d'une couche poreuse	55
2.3.4.1.	Application du modèle au SiP : non oxydé, partiellement ou totalement oxydé ..	56
2.3.4.2.	Application du modèle au GeP	58
2.3.5.	Fabrication d'un guide d'onde ridge en matériaux poreux	59
2.3.5.1.	Conception d'un guide d'onde ridge.....	59
2.3.5.1.1.	Détermination du facteur de confinement externe	60
2.3.5.1.2.	Cartographie : choix des dimensions du guide ridge	61
2.3.5.2.	Elaboration technologique	62
2.3.6.	Caractérisation optique dans le MIR : Banc optique.....	63
2.3.6.1.	Mesure des pertes optiques à l'aide de la méthode « cutback ».....	64
2.4.	Conclusion	65

Cette section présente les conditions expérimentales menées sur les matériaux poreux dans le cadre de cette thèse. Tout d'abord, nous présenterons la cellule électrochimique utilisée pour la production des matériaux poreux. Ensuite, les mécanismes de la méthode d'anodisation électrochimique et de la gravure électrochimique bipolaire seront détaillés. Puis, nous détaillerons le principe de développement des multicouches poreuses, telles que le guide d'onde plan et la structure multicouche. Nous présenterons également les méthodes utilisées pour effectuer la caractérisation morphologique à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB), et les mesures des spectres de réflectance dans le moyen infrarouge (MIR) et le proche infrarouge (PIR) en utilisant les spectroscopies FTIR et PIR, respectivement. Ensuite, nous discutons en détail de l'oxydation du silicium poreux, en présentant les conditions expérimentales utilisées pendant ce processus. Nous détaillerons la détermination de la porosité et de l'indice de réfraction pour une couche poreuse avant et après l'oxydation, en utilisant le modèle de Bruggeman. Les conditions théoriques et expérimentales du développement d'un guide d'onde optique ridge en matériaux poreux seront ensuite présentées. Enfin, nous illustrerons le banc optique MIR et la méthode « cutback » utilisés pour déterminer respectivement la propagation de la lumière et les pertes optiques dans un guide d'onde en matériaux poreux.

2.1. Elaboration de matériaux poreux par la gravure électrochimique

Dans ce travail, la gravure électrochimique a été réalisée à l'aide d'une cellule électrochimique cylindrique fabriquée en téflon résistant à l'acide fluorhydrique (HF). La cellule est équipée de deux électrodes : une anode en cuivre (+) et une cathode en grille de platine (-), placées horizontalement l'une en face de l'autre à une distance de 1.5 cm. Ces deux électrodes sont immergées dans un électrolyte contenant de l'acide HF à une concentration définie. Un générateur galvano-statique de courant continu de marque « *SourceMeter® Keithley 2450* » est connecté aux deux électrodes et permet l'application d'une ou plusieurs intensités de courant avec différentes durées. Les figures 2.1–1a et b présentent schématiquement et en photographie la cellule électrochimique utilisée dans le cadre de cette thèse.

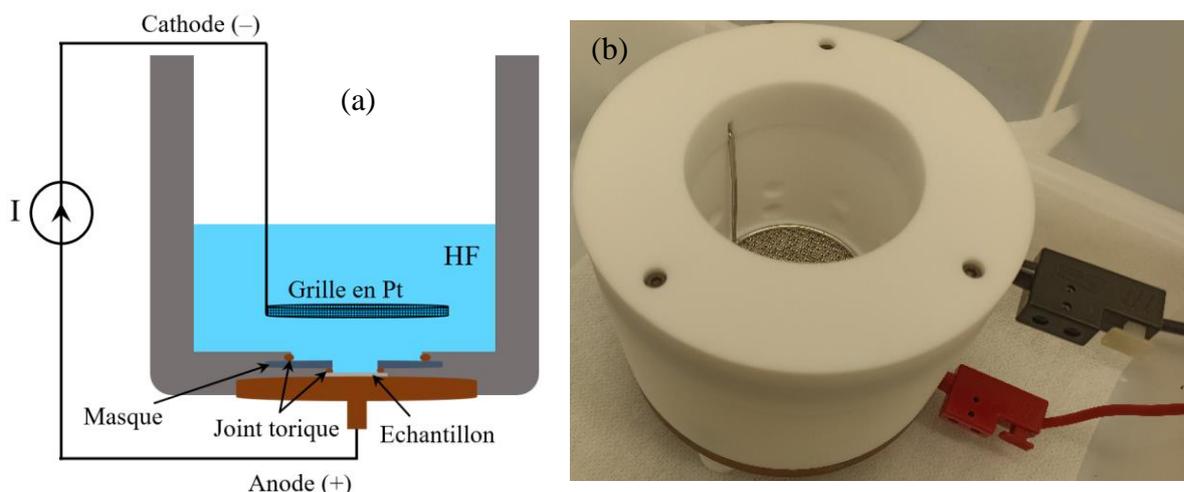


Figure 2.1–1 : a) Présentation schématique et b) image de la cellule électrochimique utilisée pendant la thèse.

En pratique, l'échantillon est directement connecté à l'anode à l'aide d'un masque comportant deux ouvertures de surface (S) différentes : $S \sim 3.2 \text{ cm}^2$ et $S \sim 0.5 \text{ cm}^2$, comme illustré sur la figure 2.1–2. Des joints toriques sont utilisés pour éviter les fuites d'acide pendant le processus. L'utilisation d'une densité de courant continu (J) ainsi que la concentration de l'électrolyte permettent de contrôler facilement la porosité et la taille des pores des couches poreuses. Il convient de noter que la densité de courant J est définie comme le rapport entre l'intensité du courant « I » appliquée et la surface de contact « S » entre le substrat et l'électrolyte : $J = I/S$.

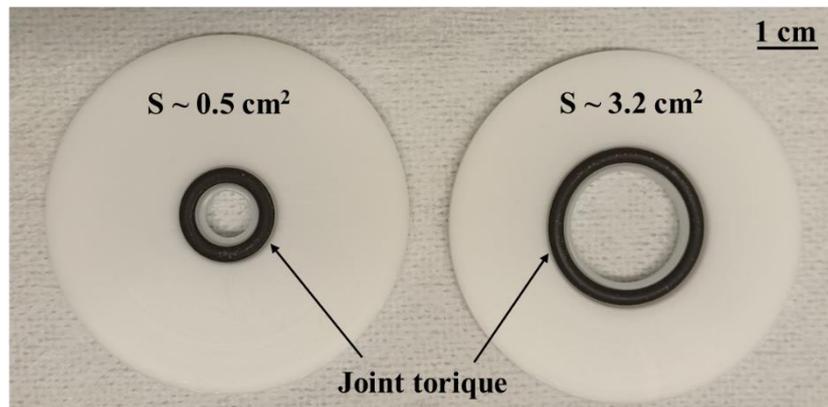


Figure 2.1–2 : Présentation de deux masques utilisés pour le développement de matériaux poreux.

Dans la suite, nous introduirons les méthodes d'obtention du silicium poreux et du germanium poreux respectivement par les méthodes d'anodisation électrochimique et de gravure électrochimique bipolaire.

2.1.1. Méthode d'obtention du silicium poreux

La méthode de gravure par anodisation électrochimique est très connue pour la fabrication du silicium poreux (SiP). Cette méthode de gravure se caractérise par sa fiabilité et la reproductibilité de la formation des couches de SiP, dont la porosité et l'épaisseur sont contrôlées. De plus, le terme « anodisation » provient du contact du substrat concerné avec l'anode, et de l'électrochimie car elle utilise le courant électrique pour activer le phénomène de dissolution chimique.

Le mécanisme de dissolution électrochimique du silicium est illustré dans la figure 2.1–3. Lorsqu'un courant électrique est appliqué, la différence de potentiel entre les deux électrodes provoque l'accumulation de trous (h^+) dans le substrat et des ions F^- de l'électrolyte à l'interface entre le substrat de Si et l'électrolyte. La présence des trous à proximité des ions fluor conduit successivement au remplacement des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor par substitution nucléophile (de $Si-H_2$ à $Si-F_2$). Cette substitution est accompagnée du dégagement de dihydrogène H_2 , comme indiqué dans les étapes 1 et 2 de la figure 2.1–3. Ensuite, la polarisation induite par les atomes de fluor à la surface du silicium provoque une diminution de la densité électronique au niveau des liaisons de l'atome de Si avec ses voisins. Ces liaisons affaiblies peuvent être attaquées par des molécules d'HF, comme illustré dans les étapes 3 et 4 de la figure 2.1–3. Cela conduit à la libération d'un atome de silicium sous forme du composé SiF_4 et à la formation d'une nouvelle couche d'hydrogène à la surface du silicium. Enfin, la molécule de SiF_4 va interagir avec deux ions F^- pour former un composé stable, soit H_2SiF_6 [155].

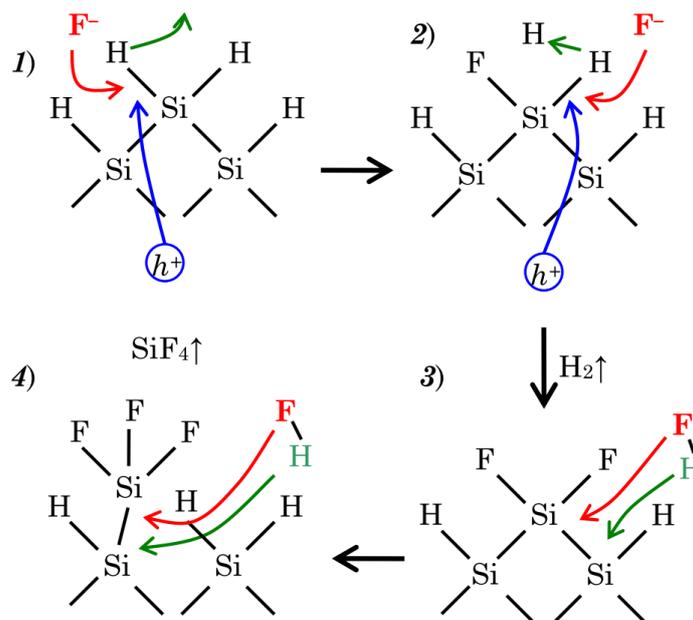


Figure 2.1–3 : Diagramme des étapes de la gravure électrochimique du silicium selon le modèle de Lehmann et Gosele [155].

En résumé, l'équation bilan de la gravure électrochimique divalente de silicium peut être exprimée comme suit :



Lorsque le courant d'anodisation est augmenté, un grand nombre de trous se rapprochent de l'interface Si/électrolyte, entraînant l'élimination d'un atome de Si de la surface par quatre trous, selon la réaction ci-dessous,



Toutefois, il faut noter que les pores déjà formés résistent à la dissolution électrochimique pendant l'anodisation, car la nanostructuration du silicium à l'échelle nanométrique élargit la bande interdite. Ceci entraîne une déplétion des trous dans les cristallites des pores.

2.1.2. Méthode d'obtention du germanium poreux

Comme déjà vu dans le chapitre 1, la technique BEE (Bipolar Electrochemical Etching) est une méthode de gravure bien connue dans la fabrication du germanium poreux (GeP). Elle se caractérise par l'alternance de deux courants électriques appliqués : une polarisation anodique (J_{an}) et une polarisation cathodique (J_{cath}), dont la durée est respectivement définie par t_{an} et t_{cath} . La figure 2.1–4 illustre un schéma du mécanisme de la gravure électrochimique bipolaire. Cette figure montre la formation d'une couche hydroxylée (HO⁻) à la surface interne de la couche de GeP après une polarisation anodique (figure 2.1–4a). En revanche, sous polarisation cathodique, la surface des pores est protégée par un revêtement d'atomes d'hydrogène (figure 2.1–4b). Cependant, la caractéristique la plus significative de la technique BEE est sa capacité à contrôler le rapport entre le régime anodique

(J_{an} et t_{an}) et le régime cathodique (J_{cath} et t_{cath}). Ce contrôle permet d'ajuster la taille des pores et la morphologie du GeP obtenu.

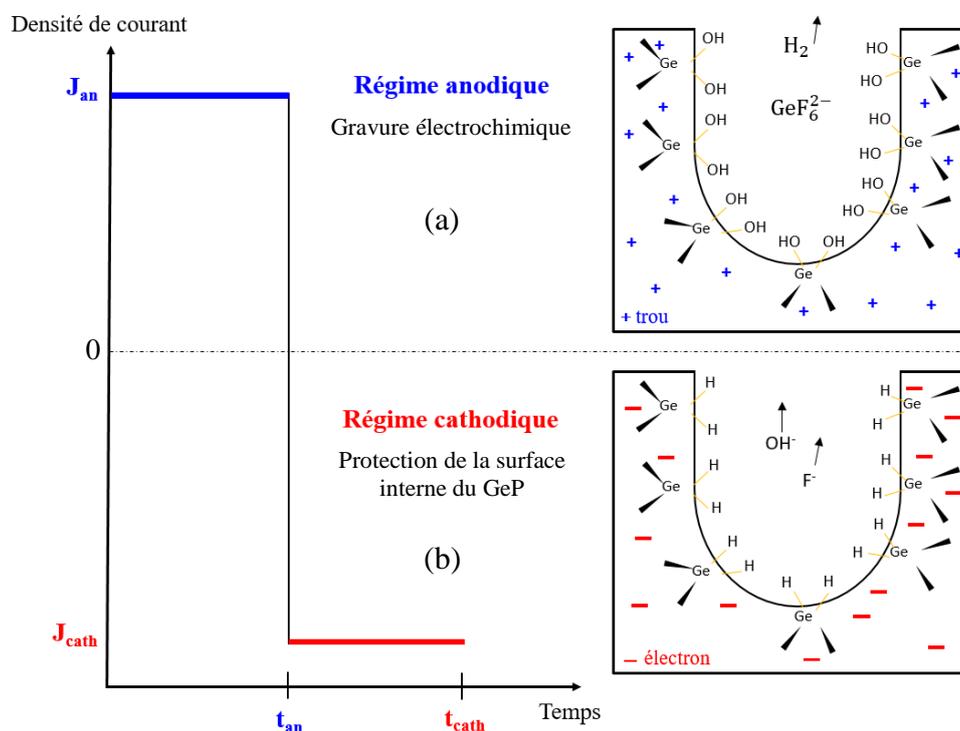
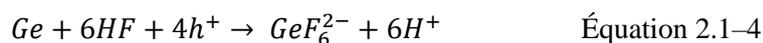


Figure 2.1-4 : Schéma explicatif du mécanisme de la gravure électrochimique bipolaire (BEE).

Dans la suite de cette section, nous détaillerons le mécanisme des deux régimes : anodique et cathodique de la technique BEE, comme décrit ci-dessous.

a) Régime anodique

La partie anodique de la gravure électrochimique bipolaire est similaire à celle observée sur le silicium poreux (section 2.1.1). En présence de trous (h^+) à la surface du substrat de germanium, à proximité des ions de fluor (F^-) présents dans l'électrolyte, les atomes d'hydrogène (H^+) adsorbés sur les atomes de germanium, se remplacent successivement par les ions F^- . Ensuite, la présence de deux atomes de fluor sur la surface du germanium induit à une polarisation qui peut affaiblir les liaisons de l'atome de surface du Ge avec ses voisins, conduisant à la libération d'un atome de Ge après l'attaque de molécules d' HF . Deux réactions chimiques ont été proposées pour la méthode de BEE : divalente (équation 2.1-3) et tétravalente (équation 2.1-4) [82,78,156,157] :

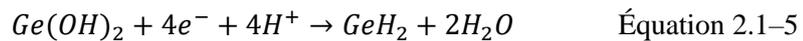


Il convient de noter que les auteurs considèrent que la méthode FBEE (Fast BEE) limite la dissolution de Ge par le mécanisme tétravalent, alors que la méthode CBEE (Conventional BEE) implique à la fois des mécanismes divalents et tétravalents [82].

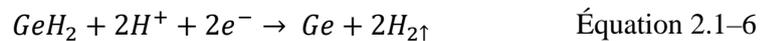
b) Régime cathodique

En cas de polarisation cathodique, les électrons (e^-) présents dans le substrat de germanium se déplacent de manière aléatoire vers l'interface du substrat de germanium et l'électrolyte. Leur présence repousse les ions F^- et OH^- qui se forment à la surface du germanium après une impulsion anodique. En même temps, ces électrons attirent les cations H^+ , ce qui contribue à recouvrir la surface interne de la couche de GeP avec des atomes de mono/dihydrures (GeH , GeH_2), comme le montre la figure 2.1–4b [75,158].

La réaction chimique utilisée pour le régime cathodique peut être exprimée comme suit :



Par ailleurs, un allongement de la durée de cathodisation sur la formation du GeP provoque un dégagement d'hydrogène et non pas une augmentation de la surface de passivation de la couche de GeP [77]. Cela peut s'expliquer selon la réaction chimique suivante :



2.2. Elaboration des multicouches poreuses

Une couche en matériau poreux, que ce soit du silicium ou du germanium, est caractérisée par sa morphologie, sa porosité (P), son indice de réfraction (n) et son épaisseur (e). La modulation de la porosité, et donc de l'indice de réfraction d'une couche poreuse, est principalement contrôlée par la densité de courant appliquée. L'épaisseur de la couche poreuse est contrôlée par la durée totale de gravure, comme mentionné dans l'état de l'art du SiP et GeP. Le développement des multicouches de SiP ou de GeP peut être obtenu par anodisation électrochimique ou par gravure électrochimique bipolaire (BEE), respectivement. Ces multicouches peuvent être réalisées en appliquant successivement différentes densités de courant sur la même surface de substrat. Les figures 2.2–1a et b illustrent respectivement un schéma, vue en tranche, des multicouches en silicium poreux, et un diagramme schématisé de la variation de la densité de courant appliquée en fonction du temps total de gravure électrochimique.

Il est important de noter que, dans le cas du SiP, des multicouches poreuses peuvent être développées en variant la concentration d'HF dans l'électrolyte. Pour une densité de courant donnée, chaque concentration d'HF produit une couche de SiP ayant une porosité et donc un indice de réfraction différents.

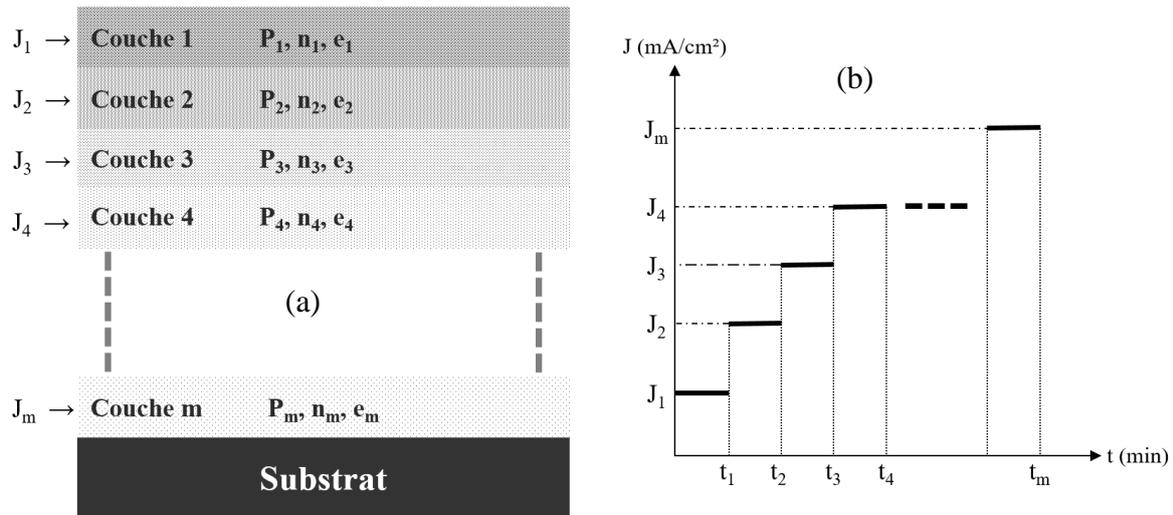


Figure 2.2–1 : (a) Schéma du principe de développement des multicouches en silicium poreux ; (b) Diagramme du changement des densités de courant (J) appliquées en fonction du temps (t).

Par ailleurs, le développement des multicouches poreuses a été conçu pour la réalisation de transducteurs optiques intégrés à base des matériaux poreux (SiP ou GeP), tels qu'une structure guidante, un miroir de Bragg ou une microcavité, comme décrit ci-dessous.

2.2.1. Fabrication d'un guide d'onde plan

La fabrication d'un guide d'onde plan en matériau poreux peut être réalisée par la gravure électrochimique, formant successivement deux couches poreuses sur le même substrat : d'abord une couche à fort indice de réfraction, appelée la couche guidante, et ensuite une couche à faible indice de réfraction, représentant la couche de confinement. Il convient de noter que l'indice de réfraction de la couche guidante doit être supérieur à celui de la couche de confinement inférieure et du superstrat (ici l'air), respectant ainsi la condition de la réflexion totale interne. La figure 2.2–2 illustre un schéma en coupe d'un guide d'onde plan : une couche guidante suivie d'une couche de confinement avec $n_g > n_c$, et mentionnant aussi le diagramme des densités de courant appliquées successivement.

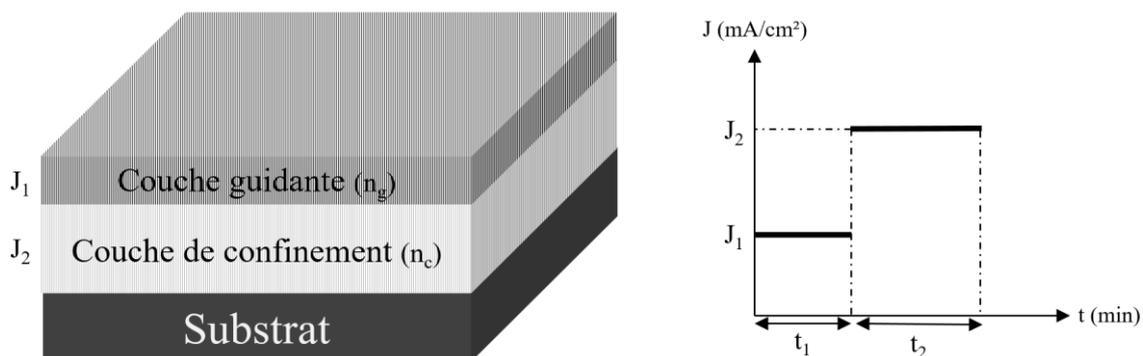


Figure 2.2–2 : Principe de la fabrication d'un guide d'onde plan en silicium poreux.

Dans ce travail, des guides d'onde optiques et plans en SiP sont produits par anodisation électrochimique. Ces guides sont fabriqués en utilisant deux méthodes distinctes, dépendant du type de

substrat de silicium utilisé. Pour le substrat de Si fortement dopé de type P⁺, le guide plan sera réalisé en appliquant successivement deux densités de courant anodique différentes sur la même surface du substrat. En revanche, pour le substrat de Si faiblement dopé de type P⁻, le guide plan sera réalisé en modifiant les concentrations d'HF dans l'électrolyte sur la même surface du substrat.

2.2.2. Fabrication d'un miroir de Bragg

Un miroir de Bragg en matériaux poreux peut être produit par gravure électrochimique : l'anodisation ou la technique BEE. La production de ce système multicouches est réalisée en appliquant deux densités de courant électrique distinctes de manière séquentielle sur un même substrat. Ce processus est répété périodiquement N fois. Dans un premier temps, une densité de courant J₁ est appliquée pour créer une couche poreuse 1 (P₁, n₁ et e₁). Ensuite, une densité de courant J₂ est appliquée pour produire la couche poreuse 2 (P₂, n₂ et e₂). Cette bicouche est désignée sous le nom de motif (n₁, e₁, n₂, e₂). La figure 2.2–3 illustre un schéma en coupe d'un miroir de Bragg en silicium poreux, accompagné d'un diagramme des densités de courant.

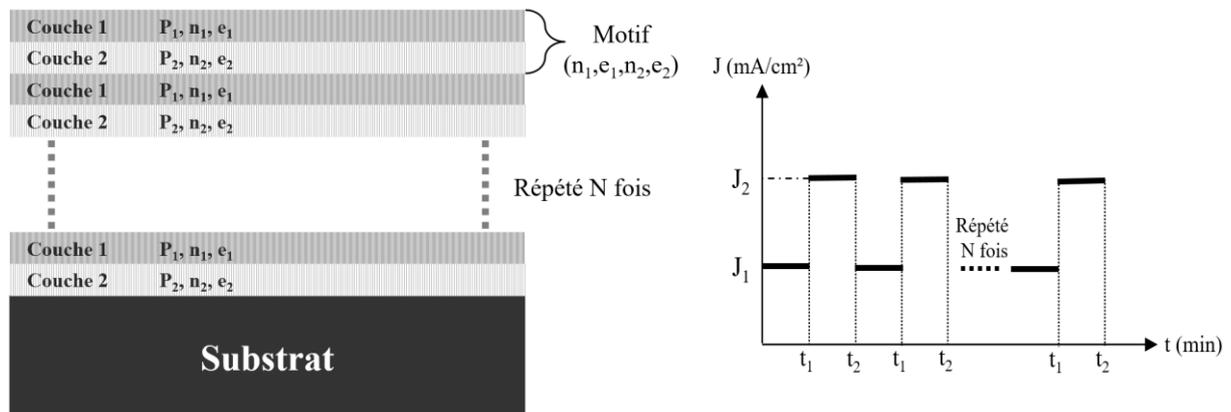


Figure 2.2–3 : Schéma de principe de la fabrication d'un miroir de Bragg en silicium poreux.

Dans ce travail, un miroir de Bragg ou une microcavité sera réalisé à base de GeP. Rappelons qu'une microcavité se compose de deux miroirs de Bragg : l'un supérieur et l'autre inférieur, séparés par une couche active ($P_c = P_1$, $n_c = n_1$ et $e_c = 2e_1$). Il est important de noter que dans le cas de la fabrication d'un miroir de Bragg en GeP par la technique BEE, la densité de courant J₁ ou J₂ correspond à la densité de courant anodique égale à celle cathodique ($J_{1,an} = J_{1,cath}$ et $J_{2,an} = J_{2,cath}$).

Dans cette section, nous avons présenté la cellule électrochimique utilisée dans le cadre de cette thèse pour la production des couches poreuses, soit en silicium soit en germanium. Nous avons également exposé le principe de développement des multicouches poreuses, ainsi que des guides d'onde optiques plans. Dans la suite, nous présenterons les méthodes de caractérisation des différentes couches (SiP et GeP) poreuses utilisées dans ce travail.

2.3. Caractérisations des couches poreuses

Le choix de la porosité et ainsi de l'indice de réfraction des couches poreuses est une étude essentielle dans ce travail. Un guide d'onde optique en matériau poreux nécessite un indice de réfraction de la couche guidante plus élevé que celui du milieu environnant, afin de respecter la condition de propagation de la lumière. De plus, la taille des pores doit être suffisamment grande par rapport à la taille des molécules pour permettre l'infiltration de ces dernières à être détectées dans les pores, mais suffisamment petite pour éviter la diffusion de la lumière propagée.

Cette section présentera les techniques de caractérisation de la structure et des propriétés optiques des monocouches poreuses. La microscopie électronique à balayage (MEB) sera utilisée pour étudier la structure et la morphologie des couches poreuses. La spectroscopie PIR et MIR servira à caractériser les propriétés optiques des couches poreuses. Ensuite, les conditions expérimentales utilisées pour l'oxydation du SiP et leur effet sur sa structure seront également présentées. Enfin, la détermination des porosités et des indices de réfraction des monocouches poreuses (Si et Ge) en utilisant le modèle de Bruggeman sera détaillée.

2.3.1. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique utilisée pour observer la morphologie des surfaces des matériaux à une échelle nanométrique, en exploitant le phénomène d'interaction électron-matière. Dans ce travail, le MEB a été utilisé pour mesurer l'épaisseur et observer la morphologie des couches poreuses. La figure 2.3–1 illustre un exemple d'images MEB, vues en tranche (a), et de surface (b) d'une couche de SiP, développée à partir d'un substrat de silicium de type P⁺. La figure 2.3–1a montre la structure poreuse colonnaire (cristallites) de la couche de SiP et dont les pores sont orientés perpendiculairement au substrat de Si, suivant l'orientation cristallographique (100) du substrat de silicium massif. La figure 2.3–1b présente la morphologie circulaire des pores de la couche de SiP, dont la taille est inférieure à 50 nm de diamètre. Cette taille de pores est suffisamment petite pour éviter la diffusion de la lumière et suffisamment grande pour permettre l'infiltration des molécules à détecter.

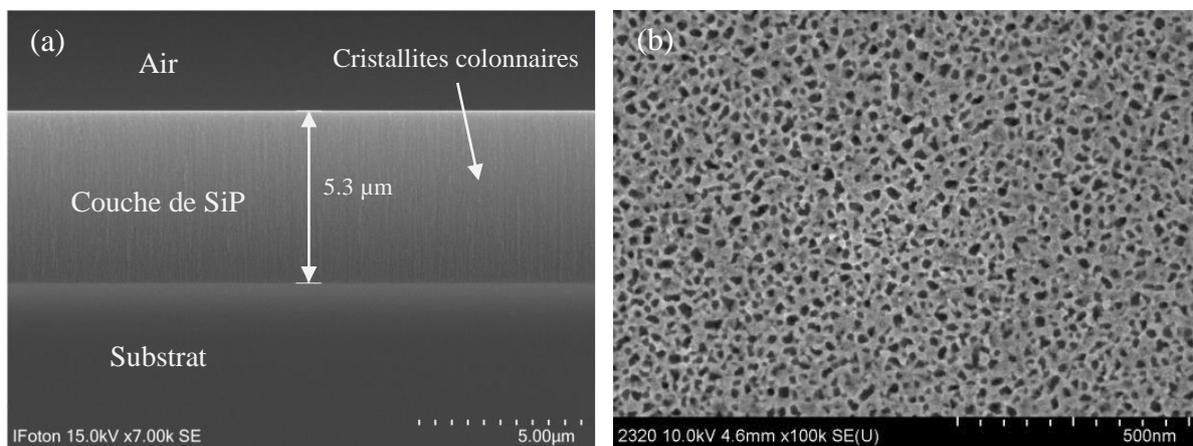


Figure 2.3–1 : Exemple de deux images MEB : (a) vue en tranche (b) vue de dessus (haute résolution) d'une couche de silicium poreux développée à partir d'un substrat de silicium de type P⁺.

Par ailleurs, d'autres morphologies peuvent également être utilisées dans la fabrication de capteurs optiques intégrés en matériaux poreux, telles que la morphologie nanoporeuse interconnectée, colonnaire avec des branches latérales, ainsi que la morphologie spongieuse, comme l'indique l'état de l'art de cet manuscrit.

2.3.2. Spectroscopie PIR et MIR

Dans ce travail, deux analyses spectroscopiques à deux différentes gammes spectrales ont été utilisées pour mesurer la réflectance des monocouches poreuses. La spectroscopie FTIR (en anglais : Fourier Transform Infra-Red) fonctionne dans la gamme spectrale du MIR dont la longueur d'onde est comprise entre 2.5 et 25 μm . Les mesures de réflectance dans cette région spectrale ont été réalisées à l'aide de l'instrument « *Spectrum 100 Optical FT-IR* » sur la surface des monocouches poreuses avec un angle θ de 16° , par rapport à l'axe vertical. La spectroscopie PIR (Proche infrarouge) fonctionne dans la gamme spectrale de longueur d'onde comprise entre 0.9 et 2.1 μm . Les mesures de réflectance dans cette région spectrale ont été réalisées à l'aide de l'instrument « *Ocean Optics HR 400* » sur la surface des monocouches poreuses avec un angle θ de 0° , par rapport à l'axe vertical. La figure 2.3–2 présente une image schématique du principe de mesure de la réflectance sur une monocouche poreuse par spectroscopie.

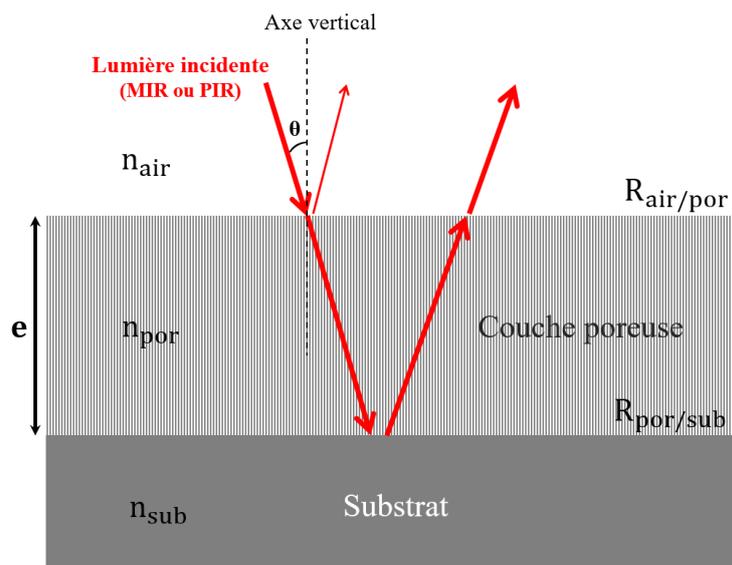


Figure 2.3–2 : Principe de la mesure de la réflectance sur une couche poreuse par spectroscopie.

En faisant varier la longueur d'onde de la lumière incidente, soit dans les régions spectrales du MIR ou du PIR (flèches rouges), on obtient un spectre de réflectance constitué de franges d'interférence. Ces franges ont été obtenues en fonction de la longueur d'onde en raison des réflexions aux interfaces entre l'air et la couche poreuse ($R_{\text{air/por}}$), puis entre la couche poreuse et le substrat ($R_{\text{por/sub}}$). Avec « e » représentant l'épaisseur de la couche poreuse ; et n_{air} , n_{por} et n_{sub} représentant respectivement les indices de réfraction de l'air, de la couche poreuse et du substrat.

En pratique, les mesures de réflectométrie sont effectuées au centre de l'échantillon, qui est considéré comme la zone la plus homogène obtenue après la fabrication électrochimique. Les figures 2.3–3a et b illustrent respectivement deux exemples des spectres de réflectance dans le PIR et le MIR

d'une couche poreuse de silicium de $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur (e). Notons, que l'étalonnage des mesures dans le MIR a été effectué à l'aide d'un miroir d'or avec une réflectivité calibrée à 97.5 % et celui dans le PIR a été effectué à l'aide d'un substrat en silicium. Le protocole d'étalonnage du spectromètre tient compte de l'absorption de l'environnement ambiant du laboratoire, en particulier des franges d'absorption du CO_2 , de la vapeur d'eau et du méthane. Il est à noter que l'apparition de signaux de réflectance au-delà de la longueur d'onde de $8\ \mu\text{m}$ (figure 2.3–3b) ne correspond pas à des franges d'interférence. Cela est dû au fait que le silicium présente une forte absorption dans le domaine du MIR à partir de la longueur d'onde de $8\ \mu\text{m}$.

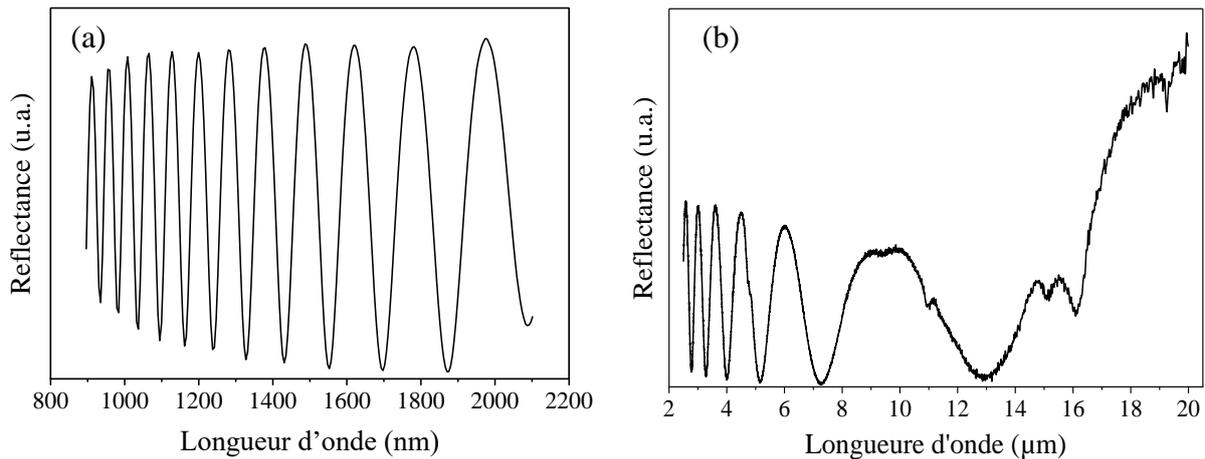


Figure 2.3–3 : Un exemple d'un spectre de la réflectance pour une monocouche de SiP avec $5\ \mu\text{m}$ d'épaisseur dans la région spectrale : (a) PIR et (b) MIR.

2.3.3. Oxydation du silicium poreux

Le silicium est un semiconducteur qui s'oxyde facilement à l'air et à température ambiante [159]. Une couche de SiP se caractérise par une surface interne élevée, ce qui entraîne une contamination et une oxydation importantes de la surface interne d'une couche poreuse. Par conséquent, la structure poreuse du silicium est instable. La stabilisation des structures poreuses d'une couche de SiP peut être réalisée en formant une fine couche d'oxyde sur sa surface interne à l'aide d'un processus d'oxydation, car la silice (SiO_2) présente une bonne stabilité chimique. Herino et al. [160] ont montré en 1984 qu'il était nécessaire d'appliquer une température de $300\ \text{°C}$ sur une couche de SiP avant d'effectuer un traitement d'oxydation à haute température. Ce traitement de pré-oxydation de la couche de SiP est une étape essentielle pour stabiliser la structure des pores et éviter la désorption de l'hydrogène de sa surface lors de l'application de températures élevées (autour de $600\ \text{°C}$ par exemple), qui conduit à la diffusion des atomes de silicium et à l'effondrement de la structure poreuse [161]. La méthode de l'étape de pré-oxydation offre de nouvelles opportunités, telles que l'étude de l'effet du traitement d'oxydation sur les propriétés physiques [162], les chimies de surface du SiP [163], les propriétés optiques [15] et la photoluminescence d'une couche de SiP [164].

Des études antérieures ont démontré qu'une étape d'oxydation partielle devait être effectuée à des températures supérieures à $440\ \text{°C}$ [165], et qu'une oxydation complète pouvait être réalisée à $850\ \text{°C}$ [166]. Pour cette raison, l'étude de l'oxydation de toutes les monocouches de SiP développées dans ce travail a été menée à l'air, à trois températures et durées différentes : une étape de pré-oxydation à $300\ \text{°C}$ pendant une heure, une oxydation partielle à $600\ \text{°C}$ pendant 30 minutes après l'étape de pré-

oxydation, puis une oxydation complète à 900 °C pendant 30 minutes après les deux étapes précédentes, comme illustré dans la figure 2.3–4. L'objectif principal de cette étude est de stabiliser la structure poreuse et d'identifier le degré d'oxydation optimal pour un guide ridge, permettant à la lumière de se propager dans le domaine du MIR.

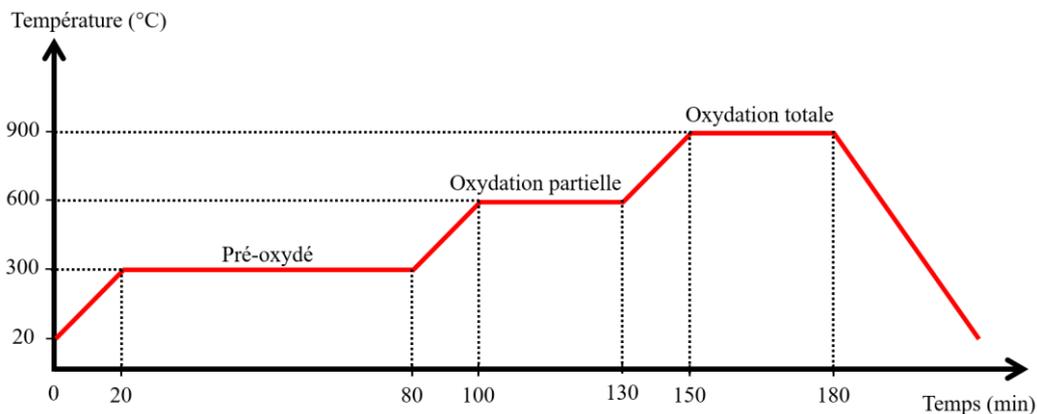


Figure 2.3–4 : Diagramme de température pour le traitement d'oxydation des couches de SiP.

Cependant, l'oxydation thermique modifie le diamètre des pores, la taille des cristallites de Si, l'épaisseur et la surface interne spécifique de la couche de SiP, ainsi que sa porosité et par conséquent son indice de réfraction. Ceci est dû à l'insertion d'atomes d'oxygène dans les cristallites des pores. L'effet du traitement d'oxydation sur la structure d'une monocouche de SiP est illustré schématiquement dans la figure 2.3–5.

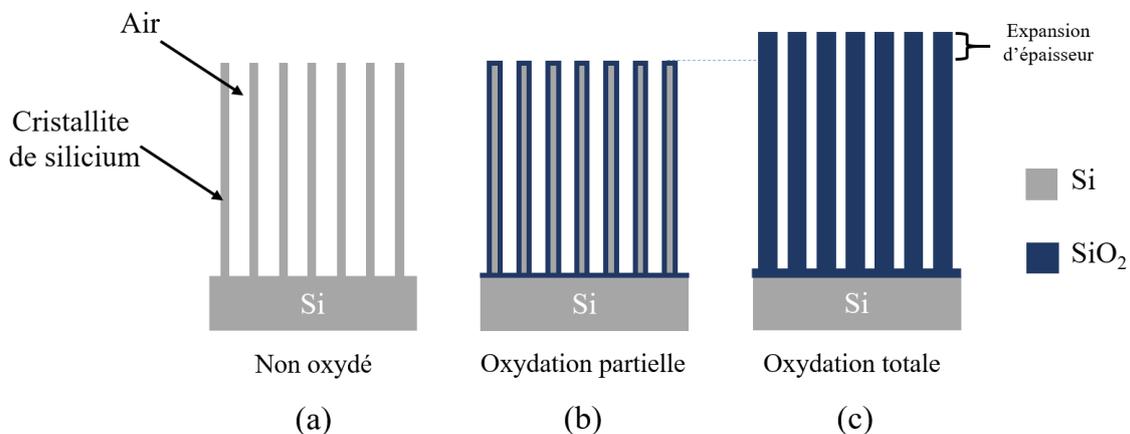


Figure 2.3–5 : Images schématiques, vues en tranche, d'une couche de SiP : (a) non oxydé, (b) partiellement oxydée et (c) complètement oxydée (silice poreuse).

Cette figure montre qu'après l'oxydation partielle d'une couche de SiP, une fine couche de silice se forme sur la paroi des pores (cristallites), modifiant la taille des pores de la couche poreuse (figure 2.3–5b). Après une oxydation complète, la couche poreuse s'oxyde entièrement pour devenir une couche de silice poreuse. Dans ce cas, non seulement la taille des pores est modifiée, mais il y a également une augmentation de son épaisseur (figure 2.3–5c), en raison de l'expansion volumique des cristallites d'environ un facteur de 2.27 [167], comme le montre les figures 2.3–6a et b, qui représentent respectivement des images MEB, en coupe, avant et après l'oxydation complète (à 900 °C) d'une couche de SiP développée avec une densité de courant de 100 mA/cm².

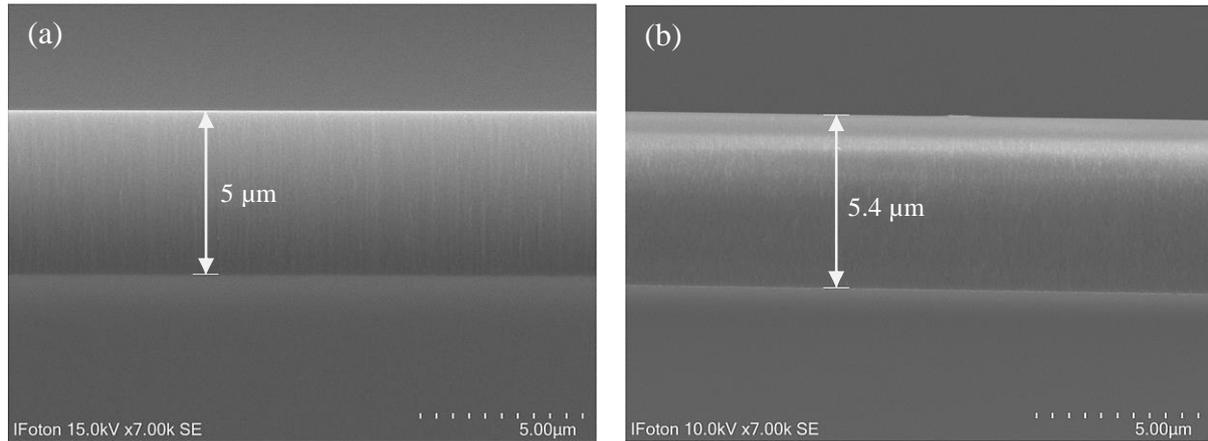


Figure 2.3–6 : Images MEB, vues en tranche, pour une couche de SiP développée avec $J = 100 \text{ mA/cm}^2$: (a) non-oxydée et (b) oxydée totalement à $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.3.4. Détermination de l'indice effectif et de la porosité d'une couche poreuse

La détermination de l'indice de réfraction d'une couche poreuse peut être effectuée en ajustant le spectre de réflectance théorique au spectre expérimental mesuré par spectroscopie, que ce soit dans le PIR ou dans le MIR. Le spectre de réflectance théorique est obtenu en utilisant la méthode de la matrice de transfert [168], avec un coefficient de réflectance (R) d'une couche poreuse d'indice de réfraction n_1 et d'épaisseur e , selon la relation suivante :

$$R = \left| \frac{R_{0,1} + R_{1,2} e^{i\phi}}{1 + R_{0,1} R_{1,2} e^{i\phi}} \right|^2 \quad \text{Avec} \quad \begin{cases} R_{0,1} = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1} \\ R_{1,2} = \frac{\tilde{n}_1 - \tilde{n}_2}{\tilde{n}_1 + \tilde{n}_2} \\ \phi = \frac{4\pi}{\lambda} \tilde{n}_1 e \end{cases} \quad \text{Équation 2.3-1}$$

Avec, $R_{0,1}$ et $R_{1,2}$ sont les coefficients de réflexion de Fresnel à l'interface air-poreux et poreux-substrat respectivement, ϕ est le déphasage entre deux rayons successifs. \tilde{n}_0 , \tilde{n}_1 et \tilde{n}_2 sont respectivement l'indice de réfraction complexe du superstrat (indice de l'air $n_0 = 1$), de la couche poreuse ($\tilde{n}_1 = n_1 + ik_1$) et du substrat ($\tilde{n}_2 = n_2 + ik_2$). L'épaisseur « e » de la couche poreuse est déterminée suite aux observations MEB, en coupe transversale.

La porosité de la couche poreuse est ensuite déduite à l'aide du modèle de Bruggeman (équation 2.3-2) [169,170], qui consiste à relier l'indice de réfraction d'un milieu effectif composé de plusieurs milieux différents (par exemple : air, silicium ou silice) avec leur fraction volumique C_i , où $\sum_i C_i$ est égale à 1, n est l'indice de réfraction de la couche poreuse, et n_i est l'indice du milieu, soit l'air, le silicium, le germanium ou la silice. En d'autres termes, ce modèle permet de relier la porosité à l'indice de réfraction de la couche poreuse.

$$\sum_i C_i \frac{n_i^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_i^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad \text{Équation 2.3-2}$$

Dans la suite, le modèle de Bruggeman sera appliqué au SiP avant et après oxydation, puis au GeP.

2.3.4.1. Application du modèle au SiP : non oxydé, partiellement ou totalement oxydé

Le silicium poreux est un milieu constitué d'un mélange d'éléments (silicium, air et silice) d'indices de réfraction différents. La valeur de l'indice de réfraction d'une couche de SiP est principalement influencée par sa porosité et son taux d'oxydation [15]. La porosité est définie comme la fraction d'air dans la couche poreuse. Le taux d'oxydation (τ_{ox}) est défini comme étant le rapport entre la fraction volumique de silicium transformée en silice (notée C) et la fraction volumique totale de silicium (notée C_{Si}) : $\tau_{ox} = C/C_{Si}$.

Cependant, avant oxydation le taux d'oxydation est considéré nul ($\tau_{ox} = 0$), les composants i de l'équation 2.3-2 sont : silicium et air. Dans ce cas, la relation du modèle de Bruggeman est devenue comme indiqué ci-dessous (équation 2.3-3) :

$$C_{Si} \frac{n_{Si}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{Si}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} + C_{air} \frac{n_{air}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{air}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad \text{Équation 2.3-3}$$

Avec, n, n_{Si} et n_{air} sont respectivement les indices de réfraction de la couche de SiP, du silicium et de l'air. Les fractions volumiques du silicium et de l'air sont représentées par C_{Si} et C_{air} , respectivement. Dans ce cas, la porosité initiale P_{ini} de la couche de SiP peut être décrite par l'équation suivante :

$$P_{ini} = C_{air} = 1 - C_{Si} \quad \text{Équation 2.3-4}$$

Ensuite, après l'étape de pré-oxydation et oxydation partielle, le taux d'oxydation est comprise entre 0 et 1 ($0 < \tau_{ox} < 1$), les composants i sont : silicium, air et silice. Dans ce cas, la relation du modèle de Bruggeman est devenue comme indiqué dans l'équation 2.3-5 :

$$C'_{Si} \frac{n_{Si}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{Si}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} + C'_{air} \frac{n_{air}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{air}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} + C_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{SiO_2}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad \text{Équation 2.3-5}$$

Dans ce cas, les fractions volumiques du silicium, de l'air et de la silice sont représentées par C'_{Si} , C'_{air} et C_{SiO_2} , respectivement. Cependant, en tenant compte du facteur d'expansion volumique de silice, qui est égal à 2.27 [167] ; C'_{Si} , C_{SiO_2} et C'_{air} peuvent être déduits par les équations suivantes :

$$C'_{Si} = C_{Si} - C = C_{Si} (1 - \tau_{ox}) \quad \text{Équation 2.3-6}$$

$$C_{SiO_2} = 2.27 C = 2.27 \tau_{ox} C_{Si} \quad \text{Équation 2.3-7}$$

$$C'_{air} = C_{air} - 1.27 C = P_{ini} - 1.27 \tau_{ox} C_{Si} \quad \text{Équation 2.3-8}$$

La fraction volumique de silicium après traitement thermique (C'_{Si}) peut être déterminée en retirant la fraction volumique de silicium transformé en silice (C) de C_{Si} initiale. La fraction volumique de silice (C_{SiO_2}) est obtenue en multipliant C par la valeur d'expansion volumique de 2.27. Ensuite, la fraction

volumique de l'air (porosité) d'une couche poreuse après l'étape de pré-oxydation ou d'oxydation partielle (C'_{air}) peut être obtenue en retirant la fraction C_{SiO_2} de C_{air} initiale.

Enfin, après oxydation totale de la couche de SiP, le taux d'oxydation est considéré 1 ($\tau_{ox} = 1$), les composants i sont : air et silice. Dans ce cas, la relation du modèle de Bruggeman est devenue comme indiqué dans l'équation 2.3–9, ci-dessous :

$$C_{SiO_2} \frac{n_{SiO_2}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{SiO_2}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} + C'_{air} \frac{n_{air}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{air}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad \text{Équation 2.3–9}$$

Les fractions volumiques de l'air et de la silice sont représentées par C'_{air} et C_{SiO_2} , respectivement. Par conséquent, la porosité après une oxydation totale de la couche de SiP peut être décrite par l'équation suivante :

$$C'_{air} = 1 - C_{SiO_2} \quad \text{Équation 2.3–10}$$

En pratique, le spectre de réflectance théorique d'une couche de SiP avant et après oxydation, se base sur les indices de réfraction complexes du silicium et de la silice dans la région spectrale du MIR, récupérée par les données de « *Refractive index database* » [171,172]. La figure 2.3–7a présente l'ajustement des courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe du silicium dans la région spectrale du MIR. À partir de cet ajustement, une équation polynomiale est déterminée et introduite dans un programme MATLAB pour effectuer l'ajustement entre les spectres des réflectances théoriques et expérimentaux d'une couche de SiP. La figure 2.3–7b présente les courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe de la silice dans la région spectrale du MIR. Notons, que ces courbes ont été introduites directement dans le code MATLAB.

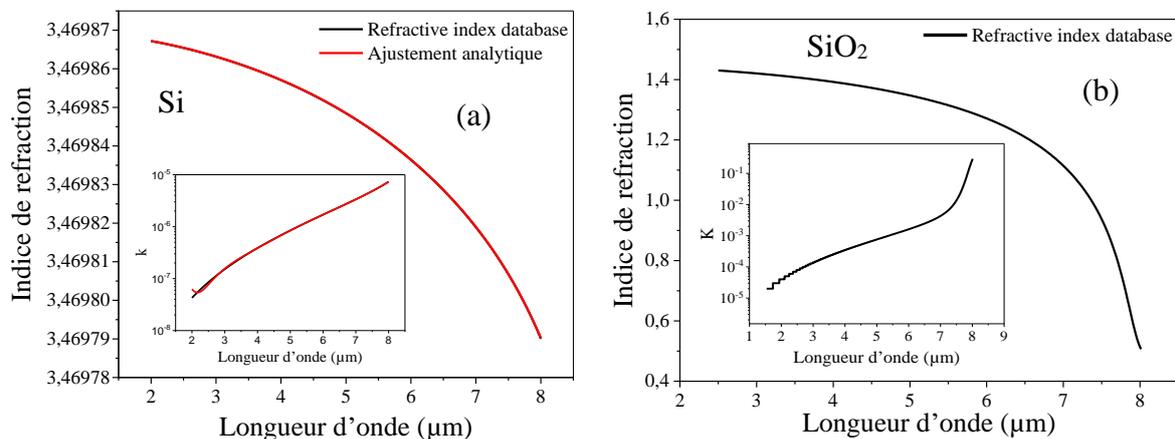


Figure 2.3–7 : (a) Ajustement des courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde dans la région spectrale du MIR du silicium. (b) Courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe de la silice.

La figure 2.3–8 présente un exemple d'ajustement du spectre théorique au spectre expérimental dans la gamme spectrale du MIR pour une couche de SiP préparée avec $J = 50 \text{ mA/cm}^2$ après oxydation partielle (600 °C). L'ajustement entre les longueurs d'onde de 2.5 et 6 μm a été choisi pour éviter la forte absorption de silice après 6 μm , qui n'affecte pas le calcul de l'indice. L'ajustement entre le spectre

expérimental et le spectre théorique peut être obtenu en réglant le taux d'oxydation entre 0 et 1, soit 0.36 dans ce cas, et en introduisant aussi la porosité initiale et l'épaisseur de la couche après le traitement d'oxydation de la couche poreuse. D'après cet ajustement, la porosité et l'indice de réfraction de cette couche sont déterminés, et sont respectivement 42 % et 1.605 à la longueur d'onde de 4.3 μm . Ainsi, les fractions volumiques de silice (C_{SiO_2}) et de silicium (C_{Si}^I) après l'oxydation partielle à 600°C ont été estimées à 0.31 et 0.27, respectivement.

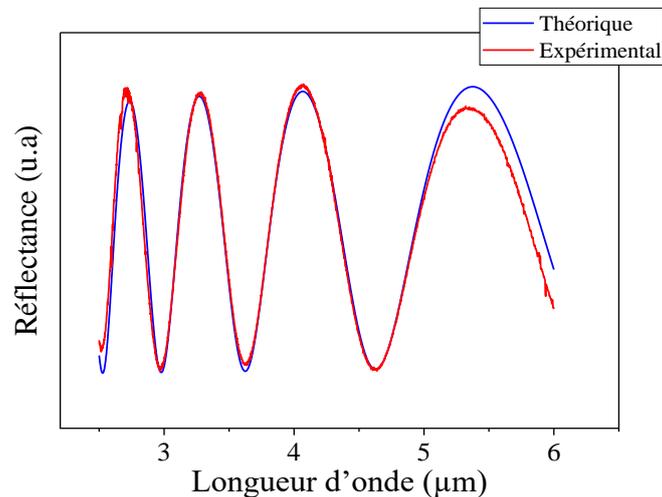


Figure 2.3–8 : Exemple d'ajustement des spectres théorique et expérimental dans le MIR, d'une couche de silicium poreuse après oxydation partielle à 600°C.

2.3.4.2. Application du modèle au GeP

Le germanium poreux (GeP) est un milieu constitué d'un mélange d'éléments (germanium et air) d'indices de réfraction différents. La valeur de l'indice de réfraction d'une couche de GeP non-oxydé est principalement influencée par sa porosité. Dans le cas du GeP, la relation du modèle de Bruggeman (équation 2.3–2) est devenue comme indiqué ci-dessous dans l'équation 2.3–11 :

$$C_{\text{Ge}} \frac{n_{\text{Ge}}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{\text{Ge}}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} + C_{\text{air}} \frac{n_{\text{air}}^2(\lambda) - n^2(\lambda)}{n_{\text{air}}^2(\lambda) + 2n^2(\lambda)} = 0 \quad \text{Équation 2.3–11}$$

Avec, n , n_{Ge} et n_{air} sont respectivement les indices de réfraction de la couche de GeP, du germanium et de l'air. C_{air} et C_{Ge} sont respectivement les fractions volumiques de l'air et du germanium. Dans ce cas, la porosité initiale P_{ini} de la couche de GeP peut être décrite par l'équation 2.3–12, suivante :

$$P_{\text{ini}} = C_{\text{air}} = 1 - C_{\text{Ge}} \quad \text{Équation 2.3–12}$$

En pratique, le spectre de réflectance théorique d'une couche de GeP non-oxydé, se basé sur l'indice de réfraction de germanium dans la région spectrale du PIR ou du MIR, récupéré par les données de « *Refractive index database* » [173,174]. Les figures 2.3–9a et b présentent respectivement l'ajustement des courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe du germanium dans les régions spectrales du PIR et du MIR. Ainsi, à partir de cet ajustement, une équation exponentielle est déterminée et introduite dans un programme MATLAB pour effectuer l'ajustement entre les spectres théoriques et expérimentaux d'une couche de GeP.

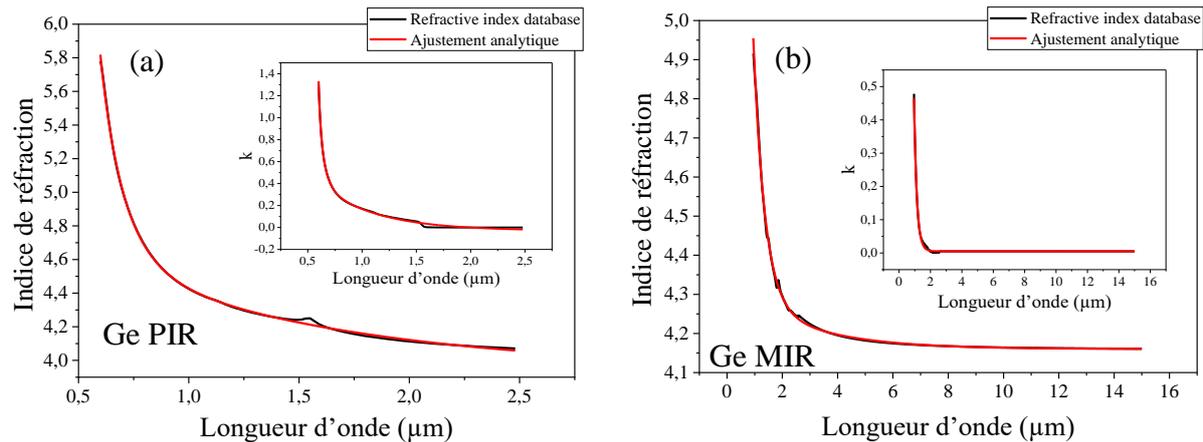


Figure 2.3–9 : Ajustement des courbes de l'indice de réfraction du germanium en fonction de la longueur d'onde dans la région spectrale : (a) PIR et (b) MIR.

Dans ce travail, l'ajustement des courbes de dispersion de l'indice de réfraction complexe du germanium dans la région spectrale du PIR a été utilisé pour la détermination de la porosité, et ainsi de l'indice de réfraction des monocouches de GeP développées par la technique BEE, et aussi pour simuler un miroir de Bragg fonctionnant pour le PIR. Celui dans le MIR a été utilisé pour simuler un miroir de Bragg fonctionnant pour le MIR.

2.3.5. Fabrication d'un guide d'onde ridge en matériaux poreux

Dans ce travail, la fabrication d'un guide d'onde optique en matériau poreux a été réalisée en développant un guide d'onde plan par la méthode de gravure électrochimique. Le guide plan a ensuite été transformé en guide ridge par le procédé de photolithographie. Cette opération sera réalisée au sein de la plateforme technologique CCLO (Centre Commun Lannionnais d'Optique) de l'Institut FOTON et située sur le site de Lannion.

Cette section présentera les conditions théoriques et expérimentales pour le développement d'un guide d'onde ridge en matériau poreux. Dans ce travail, il est nécessaire que la propagation de la lumière à travers le guide d'onde ridge se trouve dans la zone de propagation monomodale. Ce mode de propagation de la lumière facilite les caractérisations optiques à l'aide du banc optique, notamment pour mesurer les pertes optiques de la lumière propagée dans le guide d'onde ridge.

2.3.5.1. Conception d'un guide d'onde ridge

La condition théorique pour la fabrication d'un guide d'onde ridge repose sur une simulation réalisée auparavant en utilisant la méthode FMM (Film Mode Matching) [175], qui est un solveur vectoriel complet issu d'un logiciel commercial (FIMMWAVE, *Photon Design*). Le solveur FMM est une méthode numérique polyvalente pour les calculs de champ de modes vectoriels ; il convient parfaitement à une géométrie de guides d'onde rectangulaires, ainsi qu'aux structures de guides d'onde ridgets.

Cette partie présentera la définition et la détermination du facteur de confinement externe. Et le choix des dimensions du guide d'onde ridge sera expliqué.

2.3.5.1.1. Détermination du facteur de confinement externe

Le facteur de confinement externe est un facteur essentiel dans la fabrication de transducteurs optiques pour la détection de molécules. Il permet d'optimiser les performances d'un capteur optique en augmentant sa valeur. Ce facteur est représenté par « Γ », comme le montre l'équation 2.3–13 [19], et est exprimé par la sensibilité du guide d'onde aux variations de l'indice de réfraction dans la région active de détection (superstrat).

$$\Gamma = \frac{\partial n_{eff}}{\partial n_{superstrat}} = \frac{n_{groupe}}{n_{superstrat}} \frac{\iint_{superstrat} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} \quad \text{Équation 2.3–13}$$

Où n_{eff} est l'indice de réfraction effectif, $n_{superstrat}$ est l'indice de réfraction de la région active de détection, n_{groupe} est l'indice de groupe, ε est la permittivité et \vec{E} représente le champ électrique. Dans le cas d'un guide d'onde en matériau poreux, Γ est calculé pour chaque couche du guide ridge : le superstrat (Γ_{air}), la couche guidante (Γ_g) et la couche de confinement (Γ_c). La figure 2.3–10 montre un schéma d'un guide d'onde ridge en matériau poreux, la tache circulaire représentant la lumière se propageant dans la couche guidante.

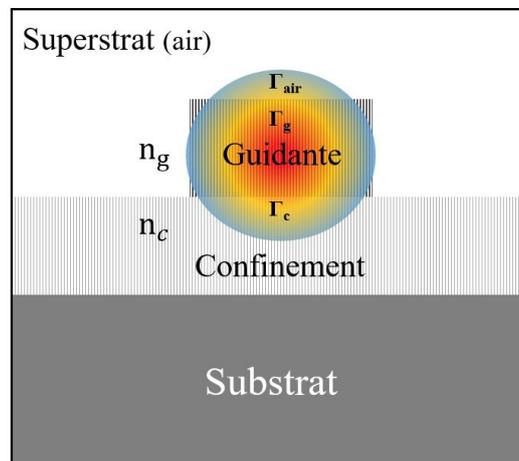


Figure 2.3–10 : Présentation schématique du facteur de confinement externe dans un guide d'onde ridge en matériau poreux.

L'expression dans l'équation 2.3–13 devient après développement :

$$\Gamma = n_{groupe} \left(\frac{\iint_{air} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} + P_g \frac{\iint_{guidante} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} + P_c \frac{\iint_{confinement} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy}{\iint_{\infty} \varepsilon |\vec{E}|^2 dx dy} \right) \quad \text{Équation 2.3–14}$$

Où, P_g et P_c qui représentent respectivement la porosité des couches guidante et de confinement, dans lesquelles les molécules à détecter peuvent s'infiltrer [176]. On peut également écrire :

$$\Gamma = \Gamma_{air} + P_g \Gamma_{guidante} + P_c \Gamma_{confinement} \quad \text{Équation 2.3-15}$$

En pratique, pour chaque combinaison de hauteur et de largeur d'un guide d'onde ridge, une valeur du facteur de confinement externe Γ est déterminée par le logiciel FIMMWAVE, qui permet le calcul de la répartition du champ, ainsi que la détermination de l'indice de groupe du guide d'onde d'intérêt.

2.3.5.1.2. Cartographie : choix des dimensions du guide ridge

Un guide d'onde plan se caractérise par une épaisseur de la couche guidante définie et une largeur infinie, ce qui entraîne une propagation de la lumière multimodale. Afin de contrôler le mode de la propagation de la lumière à travers le guide d'onde d'intérêt, une cartographie a été simulée dans le cadre de cette thèse à l'aide du logiciel FIMMWAVE. La cartographie est un graphique montrant les zones de propagation modale de la lumière à une longueur d'onde définie, permettant de choisir les dimensions du guide d'onde optique ridge. La figure 2.3-11 illustre une image schématique des zones de propagation modale de la lumière incidente dans un guide d'onde ridge. Une cartographie est déterminée en calculant numériquement les indices effectifs d'un guide d'onde, ayant un indice de réfraction de la couche guidante n_g et celui de la couche de confinement n_c . Ces cartographies sont caractérisées par trois zones qui se distinguent par la dimension (hauteur et largeur) de la couche guidante du guide ridge. Il y a la zone sans propagation, la zone de propagation monomodale (ou mode fondamental) et enfin la zone de propagation de la lumière multimodale. Un mode fondamental ne possède aucun nœud, il s'agit donc du mode "00". Le caractère multimode est, peut-être, en mode "01" qui possède un nœud vertical ou en mode "10" qui en possède un horizontal.

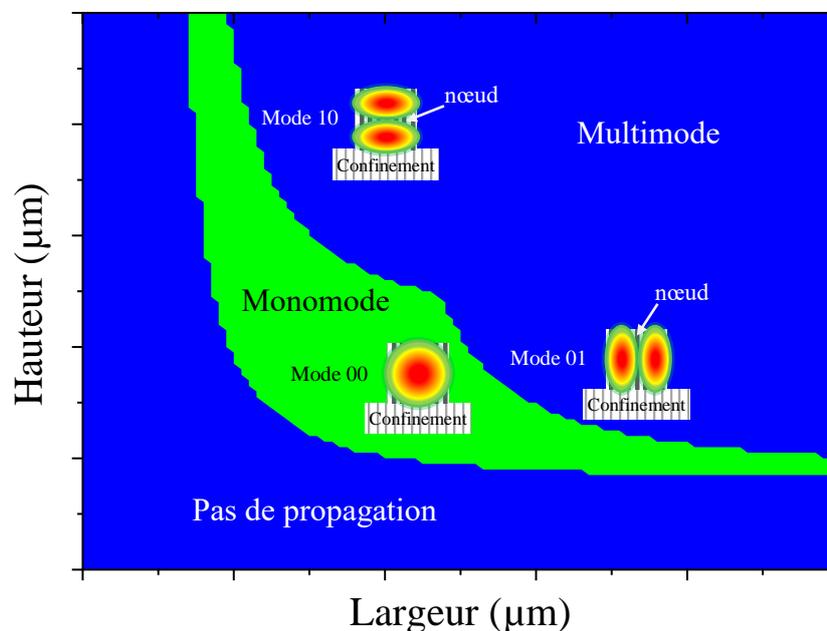


Figure 2.3-11 : Cartographie schématique des zones de propagation modale pour un guide d'onde ridge.

Suite à cette simulation, les dimensions du guide d'onde ridge sont choisies pour obtenir une propagation monomodale de la lumière propagée. Pour déterminer la dimension finale du guide d'onde,

il est effectivement nécessaire de prendre en compte la valeur du facteur de confinement externe Γ maximal en fonction de la dimension (hauteur et largeur) de la couche guidante. La dimension du guide doit être loin des limites de propagation monomodale de la lumière, soit autour du milieu de la zone verte. Cela permet d'éviter les incertitudes liées aux indices de réfraction et d'avoir une certaine marge dans la procédure de fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP.

2.3.5.2. Elaboration technologique

L'élaboration d'un guide d'onde ridge en matériau poreux s'effectue en deux étapes de fabrication. Tout d'abord, un guide plan est formé par anodisation électrochimique d'un substrat de Silicium fortement dopé, en appliquant deux densités de courant successives J_1 et J_2 pendant des durées t_1 et t_2 , afin d'obtenir deux couches poreuses avec différentes valeurs de porosités, donc de différentes valeurs d'indice de réfraction. Ensuite, la structure ridge est réalisée par le procédé de photolithographie standard en salle blanche. La figure 2.3–12 illustre des différentes étapes de cette réalisation.

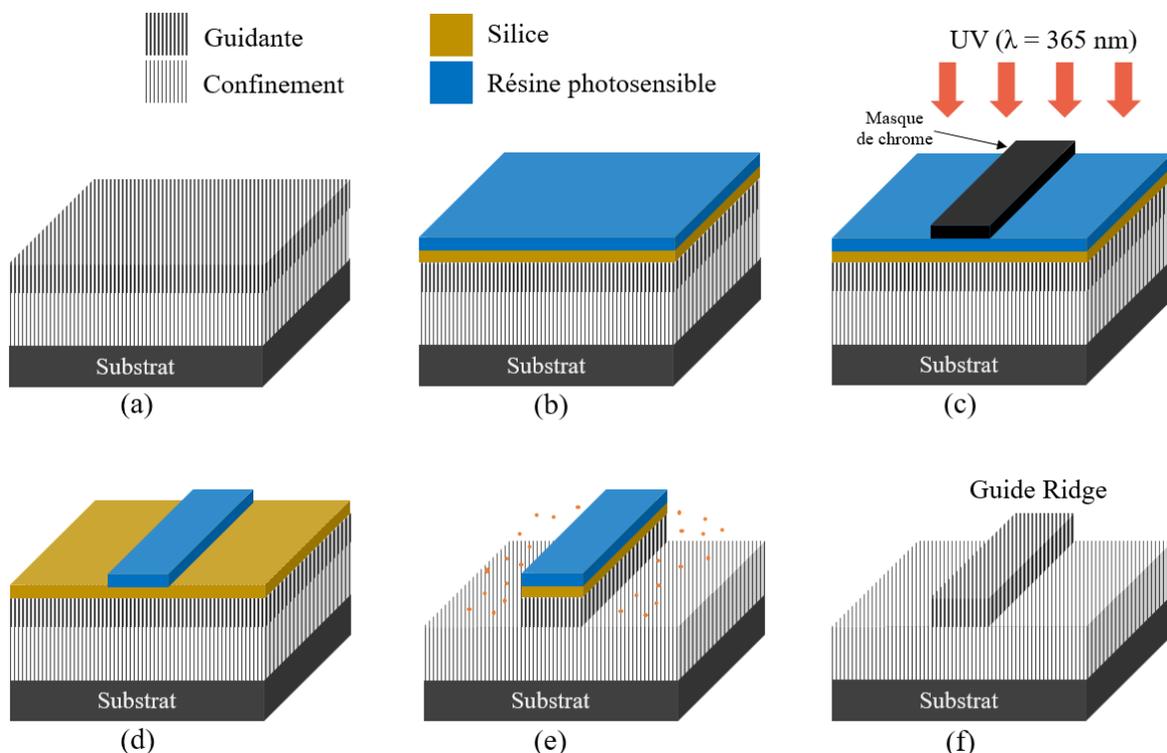


Figure 2.3–12 : Schéma des différentes étapes du processus de photolithographie standard.

La figure 2.3–12a illustre un schéma d'un guide d'onde plan avec deux couches poreuses, couche guidante (d'indice élevé) et couche de confinement (d'indice plus faible). Une couche mince de silice, d'environ 30 nm, est d'abord déposée sur la surface du guide plan, par la méthode de pulvérisation cathodique (PVD), afin d'éviter l'infiltration de la résine photosensible dans les pores des couches poreuses. Ensuite, les motifs des guides sont transférés sur le guide plan via les différentes étapes de la photolithographie : dépôt d'une couche de la résine photosensible par la méthode de spin coating sur la surface du guide plan, puis exposition aux UV (365 nm) à travers un masque en quartz avec les motifs prédéfinis en chrome, suivie d'une étape de développement dans un bain de développeur, afin de dessiner les motifs sur la surface de l'échantillon (figures 2.3–12b, c et d).

Comme déjà évoqué dans la partie précédente, les dimensions des guides ont été préalablement définies par une étude de simulations par le logiciel FIMMWAVE, afin d'obtenir des guides d'onde monomodes à la longueur d'onde de travail (dans le PIR ou le MIR). Cette étude de simulation permet de bien dimensionner l'épaisseur des couches poreuses lors de l'anodisation, ainsi que la largeur des motifs sur le masque de photolithographie. Une étape de gravure plasma (RIE - ICP) utilisant le gaz CHF_3 , permet d'obtenir les guides ridges (figure 2.3–12e). Enfin, le reste de résine est enlevé par une gravure plasma O_2 (figure 2.3–12f) [38,166,177].

Il convient de noter que, dans la conception de la fabrication d'un guide d'onde de type ridge, l'épaisseur de la couche guidante doit être inférieure à $3 \mu\text{m}$. En effet, il est difficile de graver une structure de type ridge avec une épaisseur supérieure à cette valeur en utilisant un processus de photolithographie.

2.3.6. Caractérisation optique dans le MIR : Banc optique

Pendant la thèse, des caractérisations optiques ont été réalisées sur le guide d'onde ridge en SiP à l'aide du banc optique MIR. Ce banc est équipé d'un laser QCL ajustable émettant de $\lambda = 3.9$ à $4.6 \mu\text{m}$ (*MIRCAT, Daylight Solutions*), situé à l'Institut FOTON sur le site de Lannion, comme illustré sur la figure 2.3–13a. La lumière incidente est injectée dans une fibre optique puis couplée dans le guide ridge (figure 2.3–13b), ce qui signifie qu'aucune polarisation de la lumière n'a été utilisée dans le cadre de ce travail. Ensuite, la lumière de sortie du guide d'onde est collimatée vers un détecteur (*DSS-PSE020TC, Horiba*) en utilisant une lentille d'objectif MIR. Ces caractérisations optiques ont été réalisées pour observer la propagation de la lumière et mesurer les pertes optiques du guide d'onde ridge en SiP développé dans ce travail. Ce banc optique est aussi adapté à une source de lumière fonctionnant dans la région spectrale du proche infrarouge (PIR) à la longueur d'onde à $1.55 \mu\text{m}$.

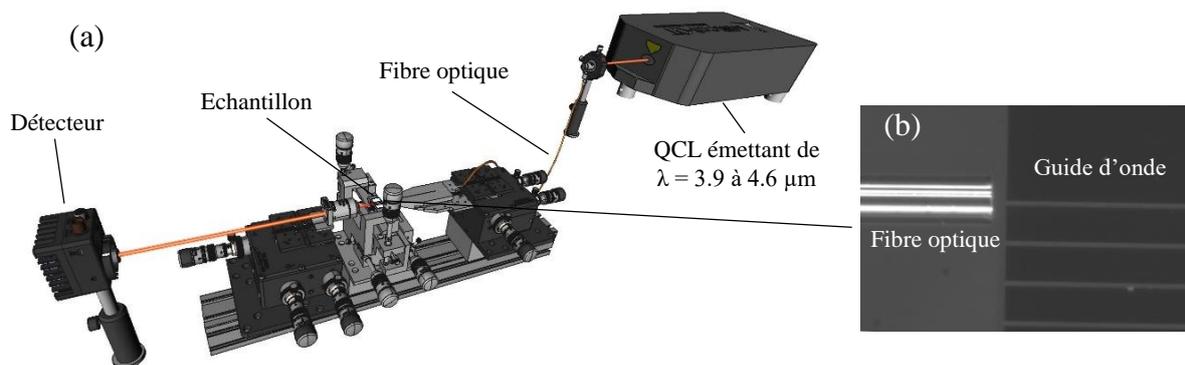


Figure 2.3–13 : (a) Photo schématique du banc optique MIR utilisé dans cette thèse ; (b) Couplage de lumière MIR au guide d'onde ridge (vue de dessus).

2.3.6.1. Mesure des pertes optiques à l'aide de la méthode « cutback »

Dans ce travail, la mesure des pertes optiques du guide d'onde ridges a été effectuée par la méthode « cutback », qui consiste à mesurer la puissance de sortie des guides d'onde de différentes longueurs physiques L pour une même puissance d'entrée connue. La figure 2.3–14 illustre le principe de la méthode du « cutback ». Avec P_0 , $P_{1,2}$ représentant la puissance du laser à l'entrée et à la sortie du guide d'onde, respectivement. $\Delta L = L_1 - L_2$ et représente la différence de longueur physique entre le guide d'onde clivé et celui de référence. Tout d'abord, on mesure la puissance P_1 à la sortie du guide d'onde de longueur physique L_1 . Ensuite, l'échantillon est clivé à une taille plus petite L_2 ($L_2 < L_1$), puis la puissance P_2 est mesurée. Les pertes optiques α_{pertes} peuvent être donc déterminées selon la relation suivante :

$$\alpha_{pertes} \left(\frac{dB}{cm} \right) = -\frac{10}{\Delta L} \log \left(\frac{P_0}{P_1} \right) = \frac{P_1 - P_0}{\Delta L} \quad \text{Équation 2.3–16}$$

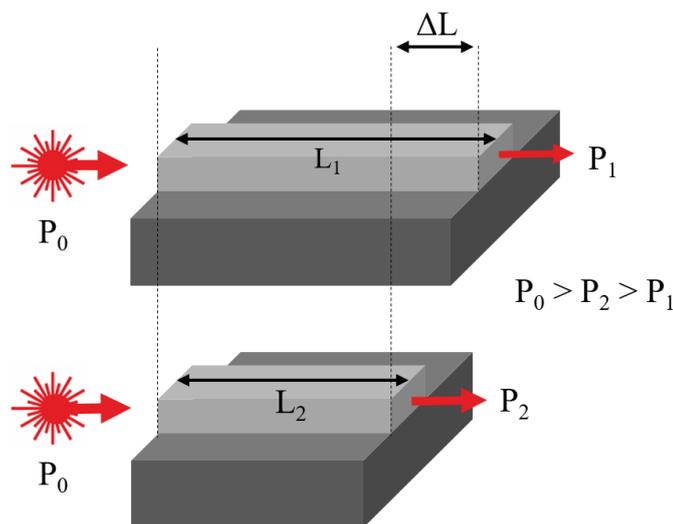


Figure 2.3–14 : Principe de la méthode du « cutback ».

En pratique, les pertes optiques ont été mesurées à travers des guides d'onde ridge de différentes longueurs L variant de 1.25 à 1.75 cm (11 guides d'onde), en utilisant un masque de photolithographie. Ce dernier a été utilisé durant la thèse, car le clivage des échantillons manuellement à l'aide d'une pointe diamantée présentait un risque de détérioration de l'échantillon concerné ainsi qu'une diminution de la reproductibilité des mesures des pertes optiques. La figure 2.3–15a illustre une image vue de dessus des guides d'onde ridges en SiP développés pendant la thèse. La figure 2.3–15b illustre un schéma représentant un guide d'onde ridge courbé utilisé pour mesurer les pertes optiques. Dans ce schéma, la lumière incidente se propage de l'entrée de la couche guidante jusqu'à sa sortie. Cette forme géométrique présente un léger décalage d'environ 200 μm entre la branche d'entrée et celle de sortie du guide, garantissant ainsi que le signal détecté par un détecteur optique provient de la sortie du guide d'onde et non directement de la source laser. De plus, les pertes optiques dues aux courbures sont considérées comme négligeables dans cette configuration. Cette étude a déjà été simulée au sein de notre équipe de recherche.

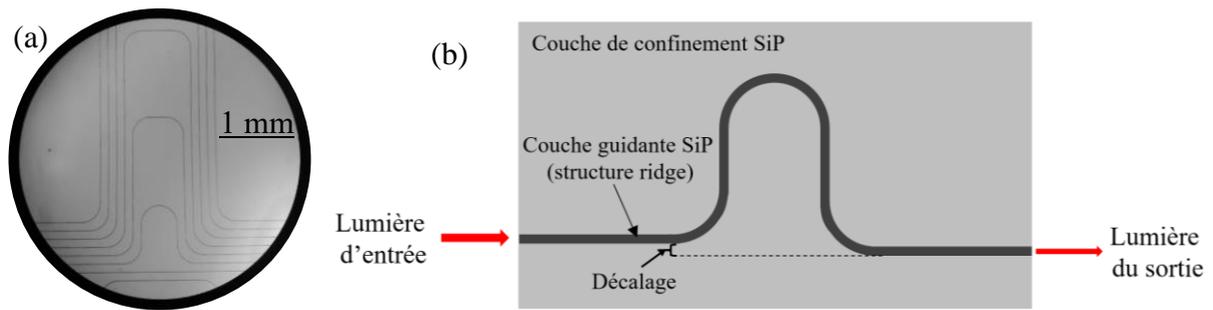


Figure 2.3–15 : (a) Photo vue de dessus des guides d'onde ridges en SiP de différentes longueurs ; (b) Présentation schématique de la structure d'un guide d'onde ridge vue de dessus.

2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques d'élaboration et de caractérisation des matériaux poreux, qu'ils soient en silicium ou en germanium. La cellule électrochimique utilisée durant la thèse pour la fabrication des couches poreuses a été illustrée. Ensuite, les mécanismes de la méthode d'anodisation électrochimique et de la gravure électrochimique bipolaire pour la production du SiP et GeP respectivement, ont été détaillés. Puis, le principe du développement des multicouches poreuses a été présenté. La fabrication de multicouches sera utilisée pour les applications de développement de guides d'onde plans ou de structures multicouches (miroir de Bragg et microcavité). Par la suite, nous avons introduit l'utilisation de la microscopie électronique à balayage (MEB) pour la réalisation des caractérisations de la structure et pour mesurer les épaisseurs des couches poreuses (vues en tranche). Ainsi, les spectroscopies pour le PIR et pour le MIR ont été introduites, servant à mesurer la réflectance à la surface des couches poreuses étudiées. Puis, nous avons présenté les conditions de l'oxydation du silicium poreux (SiP) qui a été effectuée pendant la thèse, en appliquant trois températures et durées distinctes. Le modèle de Bruggeman a aussi été introduit dans ce chapitre et appliqué au cas du SiP avant et après traitement thermique, ainsi qu'au GeP.

Ensuite, les conditions théoriques et expérimentales pour le développement d'un guide d'onde ridge en matériaux poreux ont été détaillées. Le facteur de confinement externe a été présenté. La conception théorique du développement d'un guide d'onde ridge en matériaux poreux permettant la propagation monomodale de la lumière propagée, en utilisant le programme FIMMWAVE, a été décrite. Puis, l'élaboration technologique pour transformer le guide plan développé par anodisation électrochimique en un guide d'onde ridge en SiP, dans les salles blanches appartenant à la plateforme CCLO de l'Institut FOTON, a été également présentée. Les étapes de la fabrication d'un guide d'onde ridge en matériaux poreux à l'aide du processus de photolithographie standard ont également été introduites. Enfin, nous avons présenté le banc optique dans le MIR qui a été utilisé durant la thèse pour réaliser les caractérisations optiques dans le MIR sur le guide d'onde ridge d'intérêt. Ainsi, le principe de la méthode « cutback », qui consiste à mesurer les pertes optiques dans le guide d'onde, a été présenté.

Chapitre 3 : Elaboration de guides d'onde en silicium poreux pour des applications de détection dans le MIR

Sommaire

3.1.	Paramètres d'anodisation	70
3.2.	Silicium poreux développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé	70
3.2.1.	Etude de monocouches poreuses en silicium	71
3.2.1.1.	Caractérisation morphologique	71
3.2.1.2.	Etude de la vitesse de gravure	72
3.2.1.3.	Indice de réfraction et porosité.....	73
3.2.1.3.1.	Effet de la densité de courant	73
3.2.1.3.2.	Effet de la concentration d'HF dans l'électrolyte	74
3.2.2.	Fabrication d'un guide d'onde plan en SiP	75
3.2.2.1.	Design : cartographie	75
3.2.2.2.	Elaboration des guides d'onde plans.....	76
3.2.2.3.	Caractérisations optiques	77
3.3.	Silicium poreux développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé.....	78
3.3.1.	Etude de monocouches poreuses en silicium	78
3.3.1.1.	Elaboration des monocouches de SiP	79
3.3.1.2.	Caractérisation morphologique	79
3.3.1.3.	Indice de réfraction et porosité.....	81
3.3.2.	Etude de l'oxydation de monocouches poreuses	83
3.3.2.1.	Effet d'oxydation sur les propriétés optiques du SiP dans le MIR	83
3.3.2.2.	Effet d'oxydation sur la porosité et l'indice du SiP dans le MIR.....	85
3.3.2.3.	Effet d'oxydation sur la propriété structurale d'une couche de SiP.....	88
3.3.3.	Fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP.....	90
3.3.3.1.	Design : cartographie et dimension du guide d'onde	90
3.3.3.2.	Elaboration des guides d'onde ridges	92
3.3.4.	Applications et détection.....	93
3.3.4.1.	Démonstration expérimentale de la propagation de la lumière dans le MIR	93
3.3.4.2.	Mesure des pertes optiques à l'aide de la méthode « cutback ».....	94

3.3.4.3.	Effet d'oxydation sur la propagation de la lumière dans le MIR	96
3.3.4.4.	Détection de CO ₂ dans le MIR.....	97
3.4.	Conclusion	100

Le silicium est un matériau transparent dans le MIR jusqu'à la longueur d'onde de 8 μm . Au-delà de cette longueur d'onde, le silicium absorbe toute la lumière incidente, en raison des propriétés optiques de ce matériau. Le développement des couches de SiP par anodisation électrochimique peut être réalisé en utilisant des substrats de silicium dopé, afin d'offrir des porteurs de charges au substrat. Dans ce travail, deux substrats de silicium de type P (dopés au Bore) ont été utilisés, présentant des résistivités différentes : des substrats faiblement dopés P⁻ ($\rho = 2\text{--}10 \Omega\cdot\text{cm}$) et des substrats fortement dopés P⁺ ($\rho = 0.005 \Omega\cdot\text{cm}$). Les substrats de silicium fortement dopés se caractérisent par une densité de porteurs de charges élevée, ce qui rend ce type de matériau très absorbant dans le MIR, au-delà de la longueur d'onde autour de 4.3 μm . Cette caractéristique est particulièrement critique pour la propagation de la lumière à travers un guide d'onde en SiP basé sur du silicium fortement dopé. Cependant, un transducteur optique fonctionnant dans le MIR autour de la longueur d'onde de 4.3 μm est capable de détecter des molécules de dioxyde de carbone par exemple. En revanche, des substrats de silicium faiblement dopé ont été utilisés dans ce travail afin d'étendre la propagation de la lumière dans le MIR jusqu'à la longueur d'onde de 7.7 μm . L'extension de cette région spectrale augmente la plage de détection des molécules dans le MIR, comme la détection du méthane, qui absorbe à cette longueur d'onde.

Ce chapitre présente le travail expérimental sur le silicium poreux réalisé dans le cadre de cette thèse. Les conditions expérimentales pour le développement des monocouches de SiP seront détaillées. Dans un premier temps, nous présenterons les études sur le SiP développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé, puis nous présenterons celles réalisées à partir de silicium fortement dopé. Ces études incluront l'analyse sur la structure et les propriétés optiques de monocouches de SiP en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) et les techniques spectroscopiques. Par la suite, la porosité et l'indice de réfraction des couches poreuses seront déterminés à l'aide du modèle de Bruggeman. Puis, une étude sur les effets de l'oxydation sur la structure et les propriétés optiques des monocouches poreuses développées à partir d'un substrat de silicium fortement dopé sera menée. Les conditions théoriques et expérimentales de développement d'un guide d'onde ridge optique en SiP seront détaillées. Des caractérisations optiques sont ensuite réalisées en utilisant un banc optique pour démontrer la propagation de la lumière dans le MIR à travers le guide d'onde développé, et pour mesurer les pertes optiques en utilisant la méthode « cutback », et ainsi pour des applications de détection dans le MIR.

3.1. Paramètres d'anodisation

Comme évoqué dans l'état de l'art, la fabrication des couches de silicium poreux est principalement influencée par le type et le taux de dopage du substrat, la densité de courant appliquée, ainsi que la concentration d'acide fluorhydrique dans l'électrolyte. Dans cette étude, les couches de SiP ont été développées à température ambiante. Deux substrats de silicium de type P ont été utilisés : l'un faiblement dopé (P^-) et l'autre fortement dopé (P^+) aux atomes de bore, présentant des résistivités de 2–10 $\Omega\cdot\text{cm}$ et 0.005 $\Omega\cdot\text{cm}$, respectivement. Les substrats de silicium sont orientés (100), afin de réaliser une structure poreuse colonnaire de la couche de SiP, qui est orientée perpendiculairement au substrat de silicium.

Substrat de silicium de type P faiblement dopé (2–10 $\Omega\cdot\text{cm}$)

Les couches de SiP développées à partir du substrat faiblement dopé ont été réalisées en appliquant une densité de courant anodique comprise entre 1 et 100 mA/cm^2 . L'électrolyte utilisé dans cette expérience était composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (50 %), d'éthanol ($\geq 99.98\%$) et d'eau désionisée (18 $\text{M}\Omega$), avec une concentration d'HF dans l'électrolyte variant entre 20 et 40 %. Le contact électrique du substrat de Si avec l'anode a été amélioré en développant une fine couche d'or d'environ 300 nm d'épaisseur et en ajoutant une goutte d'argent sur la face arrière de l'échantillon. Après la gravure, l'échantillon a été rincé à l'eau désionisée et séché par le gaz d'azote. Il faut noter que l'ajout d'éthanol et d'eau désionisée dans l'électrolyte, augmente sa fluidité et favorise par conséquent la libération des bulles d'hydrogène H_2 durant l'anodisation.

Substrat de silicium de type P fortement dopé (0.005 $\Omega\cdot\text{cm}$)

Les couches de SiP développées à partir du substrat fortement dopé ont été réalisées en appliquant une densité de courant anodique comprise entre 30 et 100 mA/cm^2 . L'électrolyte est composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (50 %), d'éthanol ($\geq 99.98\%$) et d'eau désionisée (18 $\text{M}\Omega$) dans un rapport de 2-2-1, correspondant à une concentration d'HF dans l'électrolyte de 20 %. Le contact électrique du substrat de Si avec l'anode a été amélioré en ajoutant une goutte d'argent sur la face arrière de l'échantillon. Après la gravure, l'échantillon a été rincé à l'eau désionisée et séché par le gaz d'azote.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons d'abord les études du SiP développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé, puis les études du SiP développé à partir de silicium fortement dopé.

3.2. Silicium poreux développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé

Cette section présentera l'étude du silicium poreux développé à partir d'un substrat de Si faiblement dopé ($\rho = 2\text{--}10\ \Omega\cdot\text{cm}$). Nous présenterons l'étude sur des monocouches de SiP. Les conditions théoriques et expérimentales pour le développement d'un guide d'onde en SiP seront étudiées. Enfin, des caractérisations optiques à l'aide du banc optique MIR et PIR seront également présentées.

3.2.1. Etude de monocouches poreuses en silicium

Tout d'abord, nous commencerons par l'étude des monocouches de SiP. Cette sous-section présentera la caractérisation structurale et les mesures de réflectance dans le MIR, réalisées à l'aide du MEB et de la spectroscopie FTIR, respectivement. Ensuite, nous présenterons également la détermination de l'indice de réfraction et de la porosité des monocouches de SiP en fonction de la densité de courant, de la concentration d'HF dans l'électrolyte et de la longueur d'onde.

3.2.1.1. Caractérisation morphologique

La morphologie du SiP est un paramètre fondamental pour le développement de transducteurs optiques basés sur ce type de matériau, pour des applications de détection de molécules en mode volumique. La taille des pores de la couche guidante doit être suffisamment grande pour permettre une infiltration efficace des molécules à détecter, tout en étant assez petite pour éviter la diffusion de la lumière incidente. Dans ce travail, la morphologie d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de Si type P⁻, offrant une morphologie nanoporeuse et des pores interconnectés. Ainsi l'interface entre la couche de SiP et le substrat de silicium est très rugueuse, la rugosité a été estimée à environ 200 nm. La figure 3.2-1 illustre une image MEB en coupe d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de Si faiblement dopé. Notons que la rugosité obtenue dans cette étude peut être réduite en augmentant la viscosité de l'électrolyte ou en développant la couche de SiP à basse température.

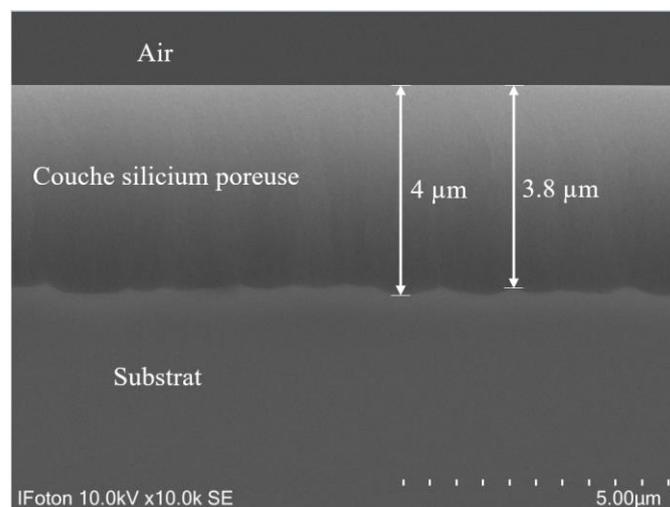


Figure 3.2-1 : Image MEB, vue en tranche, d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de Si type P⁻.

Dans la suite, une étude sur l'homogénéité en épaisseur des couches de SiP a été réalisée. Cette étude a été menée en développant deux échantillons de SiP avec différents contacts électriques entre le substrat concerné et l'électrode (anode). Les figures 3.2-2a et b illustrent les profils d'épaisseur pour deux monocouches de SiP développées avec des contacts électriques différents : sans et avec le revêtement d'or déposé sur la face arrière de l'échantillon, respectivement. Les deux échantillons ont été réalisés avec les mêmes paramètres de gravure : 35 % HF dans l'électrolyte, avec une densité de courant de 20 mA/cm² et pendant une durée totale de gravure de 10 minutes.

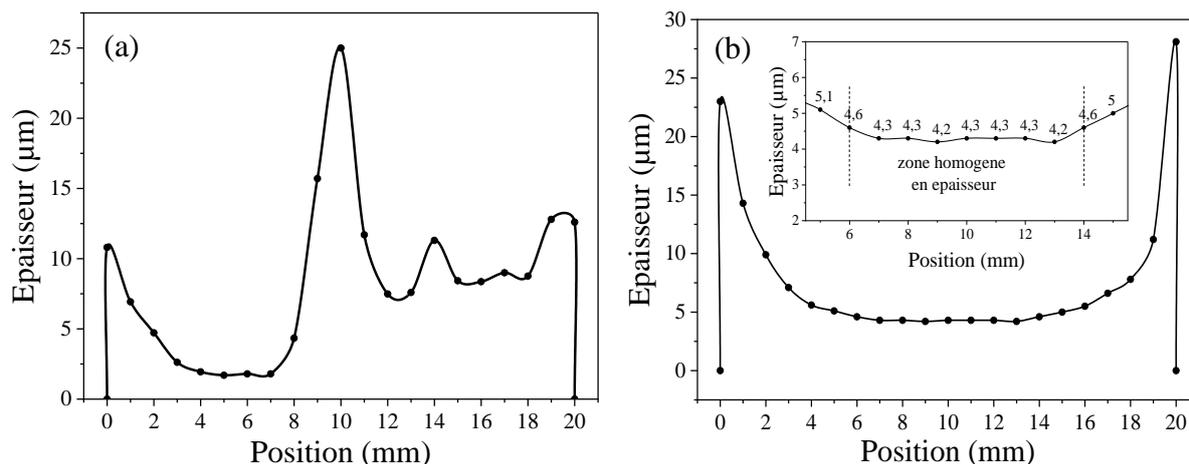


Figure 3.2–2 : Profils d'épaisseur pour deux monocouches de SiP développées avec différents contacts électriques entre l'échantillon et l'anode : (a) goutte d'Ag et (b) revêtement d'or suivi d'une goutte d'Ag, déposé sur la face arrière de l'échantillon (substrat P⁻ (2–10 Ω.cm)).

La figure 3.2–2a montre que la variation de l'épaisseur de la couche de SiP en fonction de la position de mesure est trop variable. Cette forte variation peut être due au faible contact électrique entre l'anode de cuivre et l'échantillon, entraînant une circulation électrique faible et inhomogène à travers le substrat de Si, pendant l'anodisation. Par contre, l'ajout du revêtement d'or sur la face arrière de l'échantillon, améliore le profil d'épaisseur de la couche de SiP, comme illustré dans le graphique de la figure 3.2–2b. Ce qui montre que l'or est un bon matériau pour améliorer le contact électrique entre l'anode et le substrat de Si faiblement dopé. Cette couche poreuse est homogène en épaisseur sur environ 8 mm, ce qui correspond à environ 40 % de la surface totale de la couche de SiP développée (3.2 cm²). Avec une épaisseur de $4.35 \pm 0.2 \mu\text{m}$. Ainsi, ce profil d'épaisseur montre que les bords autour de la couche de SiP sont plus profonds qu'au milieu. Cet effet est observé dans toutes les couches de SiP développées à partir de substrats de silicium faiblement dopés.

3.2.1.2. Etude de la vitesse de gravure

Une étude de la vitesse de gravure pour des monocouches de SiP en fonction de la densité de courant et de la concentration d'HF a été effectuée. Dans cette étude, plusieurs échantillons ont été développés à deux différentes concentrations d'HF dans l'électrolyte (20 % et 35 %) et aussi à différentes densités de courant variant de 1 jusqu'à 50 mA/cm², et pendant la même durée de gravure. Ensuite, les épaisseurs de ces échantillons ont été mesurées en utilisant le MEB (vue en tranche). Rappelons que la vitesse de gravure (nm/s) est calculée en divisant l'épaisseur de la couche poreuse (nm) par la durée de gravure électrochimique (s). La figure 3.2–3 présente la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant anodique appliquée et de la concentration d'HF dans l'électrolyte.

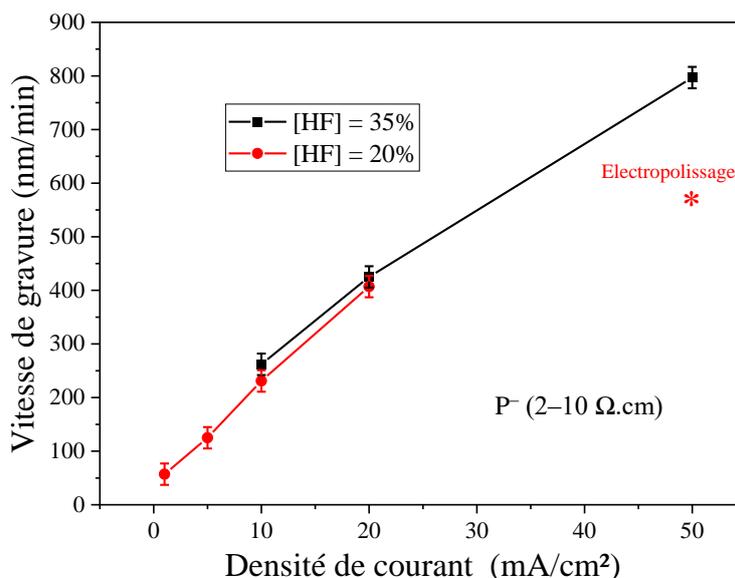


Figure 3.2–3 : Variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant et de la concentration d’HF dans l’électrolyte.

Ce graphe montre que la variation de la vitesse de gravure augmente linéairement en fonction de la densité de courant anodique appliqué (J). Cette augmentation de la vitesse est due à l’augmentation de la dissolution électrochimique du silicium en fonction de J. Ce graphe montre également une légère diminution de la vitesse de gravure avec la diminution de la concentration d’HF dans l’électrolyte. Cela peut s’expliquer par le fait que, lorsque la concentration d’HF dans l’électrolyte augmente, la dissolution électrochimique du silicium est favorisée sur les extrémités des pores (en épaisseur) plutôt que sur les cristallites, étant donné que la porosité augmente lorsque la concentration d’HF dans l’électrolyte diminue (comme précisé dans le chapitre 1 : état de l’art du SiP). Il est à noter que le phénomène d’électropolissage se produit lorsque la couche de SiP est développée avec une concentration de 20 % d’HF dans l’électrolyte et une densité de courant de 50 mA/cm² (étoile en rouge).

3.2.1.3. Indice de réfraction et porosité

Le taux et le niveau de dopage d’un substrat de silicium peuvent influencer sur les conditions de fabrication du SiP réalisé par anodisation électrochimique. En particulier, l’effet de la densité de courant électrique et de la concentration d’HF dans l’électrolyte sur la porosité et, par conséquent, sur l’indice de réfraction d’une couche de SiP. Dans cette section, nous étudierons l’effet de la densité de courant et de la concentration d’HF dans l’électrolyte sur la porosité et l’indice de réfraction des couches de SiP produites à partir de substrats de silicium faiblement dopés.

3.2.1.3.1. Effet de la densité de courant

Nous avons déjà vu dans l’état de l’art (chapitre 1) que la porosité du SiP développé à partir d’un substrat de Si fortement dopé dépend fortement de la densité de courant anodique, de sorte que la porosité augmente avec celle-ci. En revanche, cela ne s’applique pas aux couches de SiP développées à partir de substrats faiblement dopés. La figure 3.2–4 illustre la variation de la porosité en fonction de

la densité de courant pour des monocouches poreuses développées à partir du substrat de silicium faiblement dopé ($2-10 \Omega \cdot \text{cm}$). Avec une concentration HF de 35 % et à température ambiante.

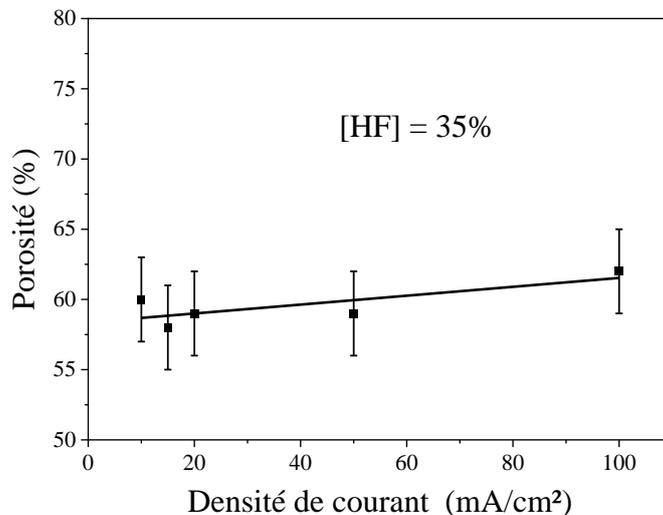


Figure 3.2-4 : Variation de la porosité en fonction de la densité de courant, pour des couches de SiP développées à partir du substrat de Si dopé P⁻ ($2-10 \Omega \cdot \text{cm}$).

Ce graphique montre que la porosité varie très peu en fonction de la densité de courant appliquée, autour de 60 % de porosité. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible présence de porteurs de charges libres dans le substrat de silicium, ce qui conduit à un faible effet de la densité de courant appliquée sur la modulation de la porosité d'une couche de SiP développée à partir de ce type de substrat. Ce phénomène est observé pour toutes les concentrations d'HF utilisées dans l'électrolyte.

3.2.1.3.2. Effet de la concentration d'HF dans l'électrolyte

Par la suite, une étude a été réalisée sur l'effet de la concentration d'HF dans l'électrolyte sur la porosité et l'indice de réfraction d'une couche de SiP développée à partir d'un substrat de silicium de type P⁻. Cette étude a été effectuée en fixant une densité de courant anodique et en variant la concentration d'HF dans l'électrolyte. Les figures 3.2-5a et b illustrent la variation de la porosité et de l'indice de réfraction des couches de SiP développées avec différentes concentrations d'HF dans l'électrolyte allant de 20 % jusqu'à 40 % et avec une densité de courant anodique (J) égale à 10 mA/cm².

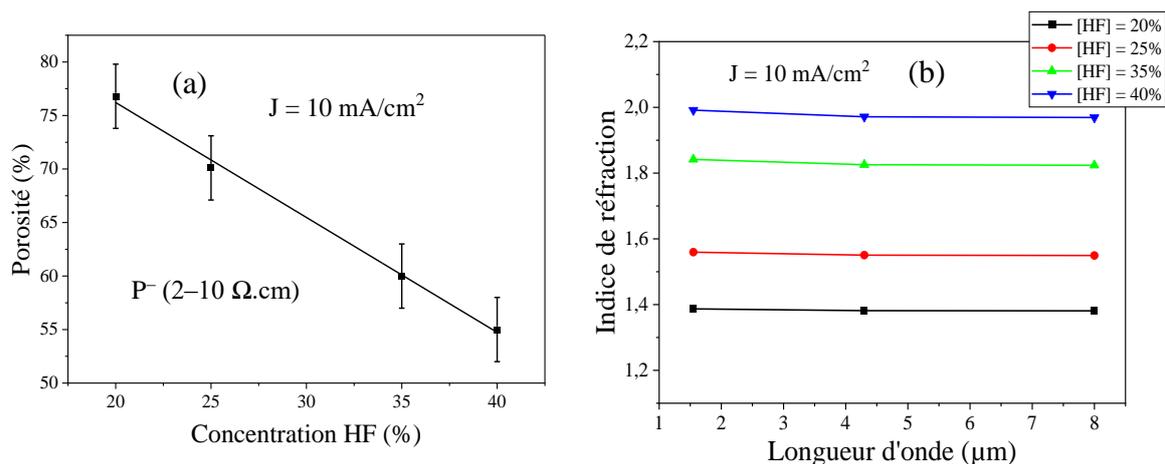


Figure 3.2-5 : (a) Variation de la porosité en fonction de la concentration HF. (b) Dispersion de l'indice de réfraction en fonction de la concentration d'HF dans le MIR.

La figure 3.2-5a montre que la porosité diminue avec l'augmentation de la concentration d'HF dans l'électrolyte. Cette diminution de la porosité peut s'expliquer par l'augmentation de la réaction chimique entre les ions F^- et les molécules HF dans l'électrolyte, réduisant la dissolution électrochimique du silicium sur sa cristallite (section 1.1.1.1.2). La figure 3.2-5b montre que l'indice de réfraction diminue avec la diminution de la concentration d'HF, et donc avec l'augmentation de la porosité. Ceci en raison de l'augmentation de la fraction d'air dans la couche de SiP. Egalement, l'indice de réfraction diminue avec la longueur d'onde, en fonction des propriétés optiques du silicium dans le MIR [178].

Une fois la porosité et donc l'indice de réfraction des couches de SiP déterminés, en fonction de la densité du courant et de la concentration d'HF dans l'électrolyte, il est possible donc de produire un guide d'onde en SiP développé à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé, comme décrit dans la partie suivante.

3.2.2. Fabrication d'un guide d'onde plan en SiP

Dans cette section, nous étudierons d'abord la condition théorique pour obtenir un guide d'onde plan en SiP développé à partir d'un substrat de silicium de type P^- , en utilisant la cartographie FIMMWAVE. Rappelons qu'un guide d'onde plan se caractérise par une épaisseur de la couche guidante définie et une largeur infinie. Ensuite, nous aborderons une étude expérimentale sur la fabrication d'un guide d'onde plan en SiP par anodisation électrochimique. Enfin, des caractérisations optiques dans les deux régions spectrales de MIR et de PIR seront réalisées.

3.2.2.1. Design : cartographie

En se basant sur le graphique de dispersion d'indice présenté dans la figure 3.2-5b. Deux concentrations différentes d'acide fluorhydrique (HF) dans l'électrolyte ont été choisies : 35 % et 25 %. Ces concentrations correspondent respectivement à une couche guidante avec un indice de réfraction (n_g) de 1.82 et à une couche de confinement avec un indice de réfraction (n_c) de 1.55. Il est important de noter qu'il est également possible d'utiliser d'autres concentrations d'HF dans la fabrication d'un

guide d'onde en SiP, comme par exemple 20 % et 40 %. Cependant, dans cette étude, le choix s'est porté sur les concentrations de 25 % et 35 % d'HF dans l'électrolyte, car elles offrent déjà un grand contraste d'indice entre les deux couches, qui est de $\Delta n = 1.82 - 1.55 = 0.27$. Les figures 3.2–6a et b présentent les zones de propagation modale de la lumière à la longueur d'onde de $7.7 \mu\text{m}$ en mode fondamental TE et TM, respectivement. Il convient de noter que ces cartographies ne tiennent compte que du facteur de confinement externe Γ de l'air (Γ_{air}).

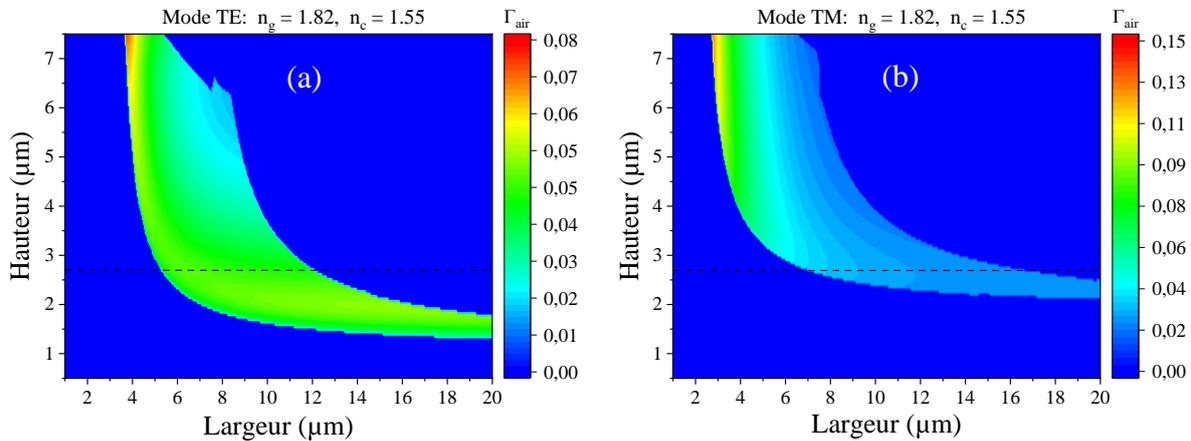


Figure 3.2–6 : Cartographie des zones de propagation modale à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ en fonction de la dimension du guide d'onde ridge en SiP en mode : (a) TE et (b) TM.

Ces cartographies ont été simulées en utilisant le logiciel FIMMWAVE, en calculant numériquement l'indice effectif d'un guide d'onde avec un indice de réfraction de la couche guidante de 1.82 et celui de la couche de confinement de 1.55. Il convient de noter que la « hauteur » correspond à l'épaisseur de la couche guidante d'un guide d'onde en SiP. De plus, l'épaisseur de la couche de confinement doit être assez épaisse de l'ordre de $6 \mu\text{m}$ pour éviter les fuites optiques dans le substrat de silicium, lors de la propagation de la lumière incidente dans la couche guidante. Suite à cette étude théorique, le guide d'onde plan sera produit par anodisation électrochimique, en modifiant la concentration d'HF dans l'électrolyte, comme décrit ci-dessous.

3.2.2.2. Elaboration des guides d'onde plans

À partir de l'étude théorique précédente (figure 3.2–6), nous allons étudier le développement d'un guide d'onde plan en SiP en utilisant une épaisseur de 2.7 microns (trait noir pointillé sur les figures 3.2–6a et b) et une largeur pouvant aller jusqu'à 2 centimètres, correspondant à la surface de l'ouverture du masque, qui est de 3.2 cm^2 . Le guide d'onde plan sera donc réalisé par anodisation électrochimique en modifiant les concentrations d'HF dans l'électrolyte. Ce processus comprend le développement d'une couche guidante suivi d'une couche de confinement avec une concentration d'HF dans l'électrolyte de 35 % et de 25 % respectivement. Nous utiliserons une densité de courant de 10 mA/cm^2 pour les deux couches (guidante et de confinement). Le tableau 3.2–1 présente les conditions expérimentales pour le développement d'une couche guidante et celle de confinement en SiP.

Tableau 3.2–1 : Liste des paramètres d’anodisation électrochimique utilisés pour le développement d’un guide d’onde plan en SiP, développé à partir d’un substrat de Si dopé P⁻ (2–10 Ω.cm).

Couches	Densité J (mA/cm ²)	[HF] (%)	Porosité (%)	Indice de réfraction (λ = 7.7 μm)
Guidante	10	35	60 ± 3	1.82 ± 0.08
Confinement	10	25	70 ± 3	1.55 ± 0.08

La figure 3.2–7a présente une image MEB, en coupe, d’un guide d’onde plan en SiP développé à partir d’un substrat de Si dopé P⁻ (2–10 Ω.cm). La figure 3.2–7b présente le profil d’épaisseur des deux couches (guidante et de confinement) du guide d’onde plan en SiP. Ce graphique montre une zone d’épaisseur homogène sur environ 5 mm, au milieu de l’échantillon, avec une épaisseur de 2.7 ± 0.1 μm et 5.9 ± 0.1 μm pour les couches guidante et de confinement, respectivement.

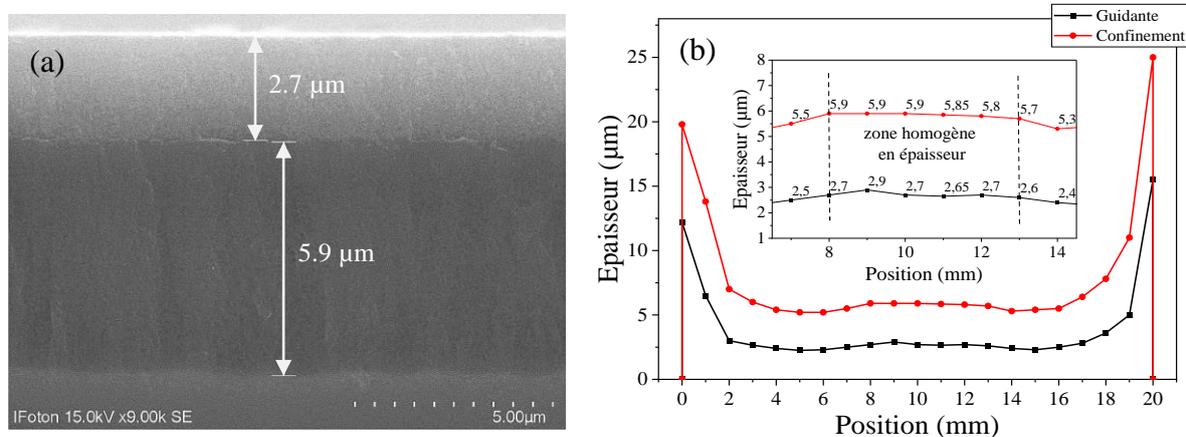


Figure 3.2–7 : (a) Image MEB vue en tranche et (b) profil de l’épaisseur d’une bicouche poreuse de silicium (guide plan).

3.2.2.3. Caractérisations optiques

Ensuite, des caractérisations optiques ont été effectuées sur le guide d’onde plan en SiP développé dans la partie précédente, en utilisant le banc optique MIR (section 2.3.6). Les résultats ont montré qu’aucune propagation de la lumière dans le MIR n’a été observée à travers le guide d’onde plan en SiP, qui a été développé à partir d’un substrat de Si faiblement dopé. Cependant, des propagations ont été observées dans le PIR à la longueur d’onde de 1.55 μm, comme le montre la tache blanche dans la figure 3.2–8, qui présente une image de la réponse du détecteur en sortie du guide plan dans le PIR, où l’on voit la propagation de la lumière. Cela peut être dû au fait que l’instrumentation (détecteur optique) est plus sensible dans le PIR que dans le MIR, car la technologie des détecteurs dans le PIR est généralement plus avancée que dans le MIR, ce qui peut contribuer à une meilleure sensibilité de la lumière à détecter. Sachant que les pertes optiques de diffusion ($\alpha_{\text{diffusion}}$) dans le MIR sont plus faibles que celles dans le PIR, selon la relation suivante : $\alpha_{\text{diffusion}} \propto \frac{1}{\lambda^2}$, qui explique que les pertes optiques de diffusion sont inversement proportionnelles au carré de la longueur d’onde de la lumière propagée dans un guide d’onde [179].

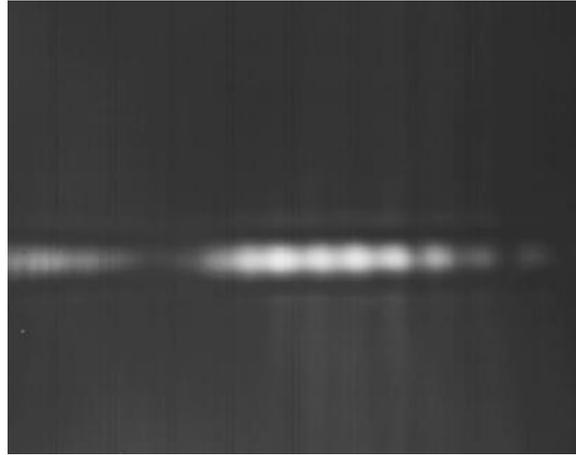


Figure 3.2-8 : Réponse du détecteur en sortie du guide plan dans le PIR à la longueur d'onde de 1.55 μm .

En conclusion, le développement d'un guide d'onde optique en SiP à partir d'un substrat de silicium de type P⁻, fonctionnant dans le MIR, est une tâche complexe. En raison de la difficulté de fabriquer une couche de SiP à partir de ce type de silicium avec un profil d'épaisseur homogène, cela peut également augmenter les pertes optiques et donc compliquer encore la détection de la lumière se propageant dans le MIR dans le guide d'onde d'intérêt. De plus, nous avons rencontré des difficultés pour contrôler l'épaisseur de la couche de SiP basée sur le silicium faiblement dopé. En appliquant les mêmes paramètres d'anodisation sur deux échantillons, nous avons obtenu deux monocouches de SiP avec des épaisseurs différentes.

Suite à ces résultats, nous n'avons pas poursuivi cette étude pour développer un guide d'onde ridge en SiP à partir de silicium faiblement dopé. Dans la suite de cette thèse, nous avons étudié le développement d'un guide d'onde en SiP à partir de Si fortement dopé, comme il sera présenté dans la suite du manuscrit.

3.3. Silicium poreux développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé

Dans cette section, nous présenterons les études menées sur les monocouches de SiP développées à partir d'un substrat de Si fortement dopé, avant et après leur traitement thermique sous l'air. Ensuite, l'élaboration d'un guide d'onde optique ridge en SiP ainsi que les caractérisations optiques dans le MIR en fonction de l'oxydation thermique seront réalisées. Un test de transduction sera enfin présenté pour détecter le dioxyde de carbone (CO₂) dans le MIR autour de la longueur d'onde de 4.3 μm .

3.3.1. Etude de monocouches poreuses en silicium

Nous commencerons tout d'abord par l'étude des monocouches de SiP développées à partir d'un substrat de Si de type P⁺. Dans cette sous-partie, les paramètres utilisés pendant la thèse pour la fabrication des couches de SiP seront présentés. Des caractérisations sur la structure et des mesures de réflectance dans le MIR seront effectuées respectivement à l'aide du MEB et de la spectroscopie FTIR.

La détermination de l'indice de réfraction et de la porosité des monocouches de SiP en fonction de la densité de courant et de la longueur d'onde sera également présentée.

3.3.1.1. Elaboration des monocouches de SiP

Durant la thèse, les couches de SiP ont été réalisées par anodisation électrochimique, développées à partir d'un substrat de silicium de type P fortement dopé ($0.005 \Omega \cdot \text{cm}$) et présentant une orientation cristallographique (100). Quatre échantillons (tableau 3.3–1) ont été développés à différentes densités de courant variant de 30 à 100 mA/cm² (P₃₀, P₅₀, P₈₀ et P₁₀₀), sur une surface du substrat d'environ 3.2 cm². L'électrolyte est composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (50 %), d'éthanol ($\geq 99.98 \%$) et d'eau désionisée (18 M Ω) dans un rapport de 2-2-1.

Tableau 3.3–1 : Liste des paramètres utilisés pour le développement de couches en silicium poreux avec une concentration HF de 20 %.

Echantillons	Densité de courant J (mA/cm ²)	Durée de gravure (s)
P ₃₀	30	240
P ₅₀	50	162
P ₈₀	80	112
P ₁₀₀	100	101

Après l'élaboration des couches de SiP par anodisation électrochimique dans la salle de chimie, nous effectuerons des caractérisations structurales sur les échantillons d'intérêt, comme décrit ci-dessous.

3.3.1.2. Caractérisation morphologique

Dans cette étude, l'observation morphologique a été effectuée sur les échantillons développés à différentes densités de courant (P₃₀, P₅₀, P₈₀ et P₁₀₀), en utilisant la technique MEB. La figure 3.3–1a illustre une image MEB, vue en tranche, d'une couche de SiP (P₅₀) développée avec une densité de courant de 50 mA/cm² et d'une épaisseur égale à 5 μm . Cette image montre la structure poreuse colonnaire de la couche de SiP qui est orientée perpendiculairement au substrat de Si, suivant l'orientation cristallographique (100) du substrat de silicium massif. Ainsi, la taille des pores des couches de SiP d'intérêt a été estimée avec un diamètre moyen de 20 nm, comme le montre la figure 3.3–1b.

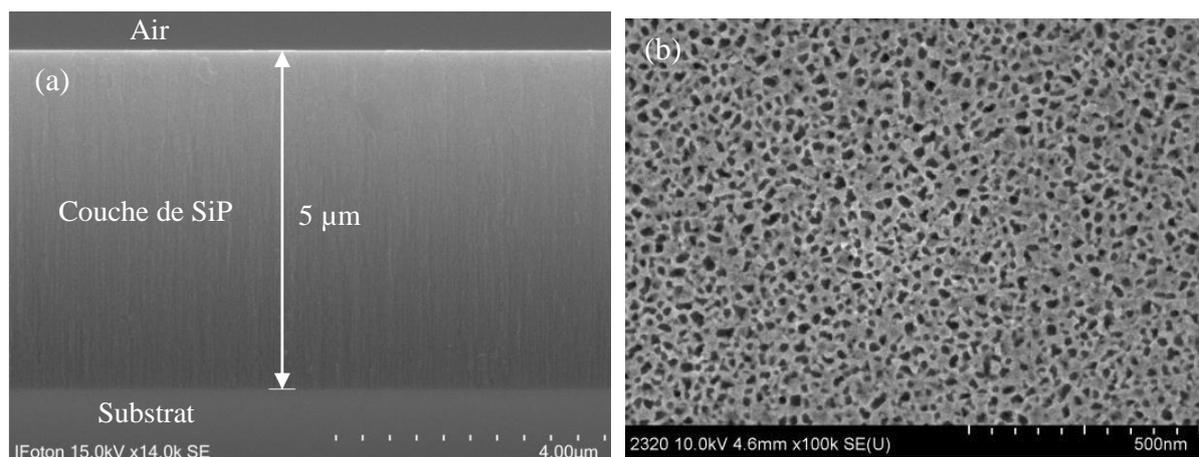


Figure 3.3–1 : Image MEB (a) vue en tranche et (b) vue de dessus (haute résolution) d'une couche poreuse en silicium développée avec une densité de courant de 50 mA/cm² (P₅₀).

Ensuite, des études ont été menées sur le profil d'épaisseur des couches poreuses développées à partir d'un substrat de silicium fortement dopé. La figure 3.3–2a présente le profil d'épaisseur de l'échantillon P₅₀. Ce graphe montre une bonne homogénéité en épaisseur sur un diamètre d'environ 13 mm du SiP, correspondant à environ 65 % de la surface totale (3.2 cm²). Cette homogénéité est suffisamment grande pour permettre le développement d'un guide d'onde optique en SiP fonctionnant dans le MIR, pour des applications de détection des molécules. La figure 3.3–2b présente une photo de l'échantillon P₅₀ (un quart du substrat de Si) qui a été développé pendant la thèse. Cette image montre l'apparition de la couleur foncée qui entoure la couche de SiP. Ce phénomène est dû à l'effet de joint torique, qui se produit lorsqu'une faible quantité d'électrolyte s'infiltré entre le joint torique et le substrat de silicium durant l'anodisation électrochimique. Notons que les couches de SiP (P₃₀, P₅₀ et P₁₀₀) ont été développées avec une épaisseur d'environ 5 ± 0.1 µm, à l'exception de l'échantillon P₈₀, dont l'épaisseur est de 4.8 ± 0.1 µm.

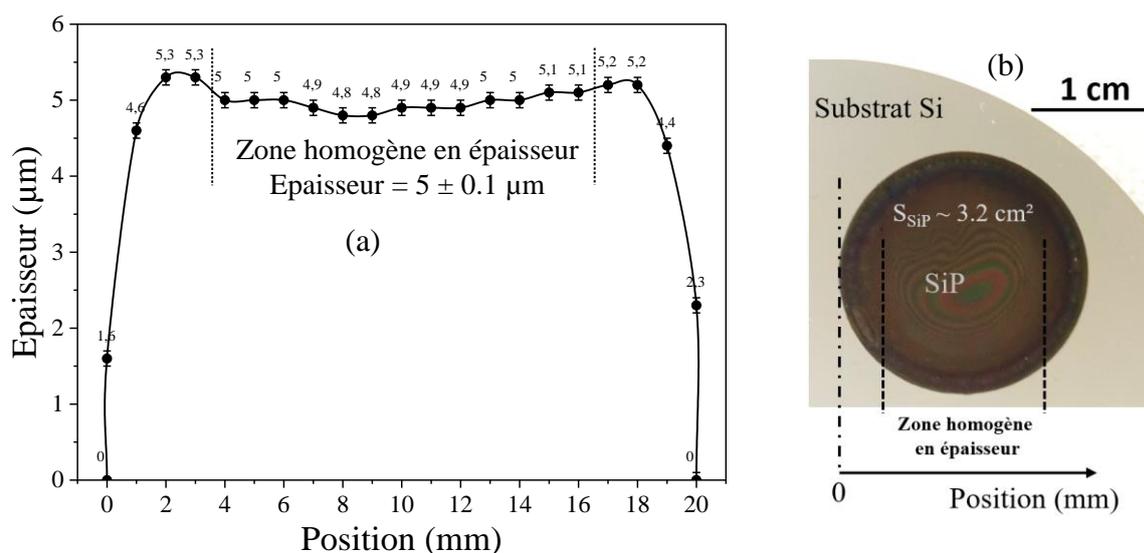


Figure 3.3–2 : (a) Profil d'épaisseur d'une couche de silicium poreux développée à partir d'un substrat de silicium fortement dopé avec une densité de courant de 50 mA/cm² (P₅₀) ; (b) Photo d'un échantillon de silicium poreux.

À partir des mesures des épaisseurs des couches de SiP à l'aide du MEB, la variation de la vitesse de gravure en fonction de la densité de courant anodique a été calculée, comme illustré dans la figure 3.3–3. Ce graphe montre que la vitesse de gravure augmente linéairement en fonction de la densité de courant, car la dissolution électrochimique est favorisée avec l'augmentation du courant anodique appliqué.

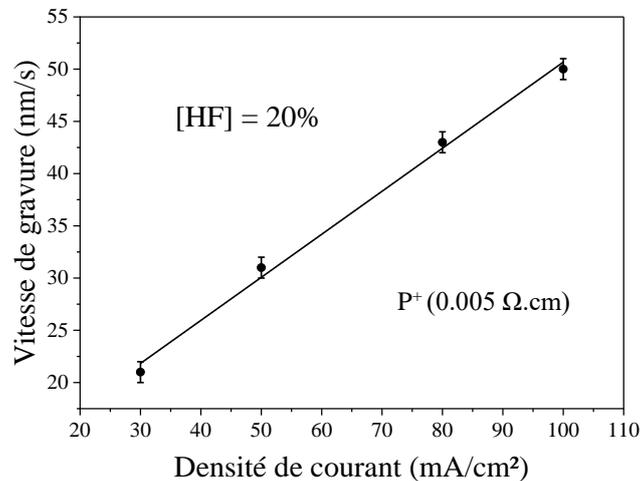


Figure 3.3–3 : Vitesse de gravure en fonction de la densité de courant anodique.

3.3.1.3. Indice de réfraction et porosité

La détermination de la porosité ainsi que de l'indice de réfraction des couches poreuses est une étape essentielle pour la réalisation des transducteurs optiques intégrés en SiP. Un guide d'onde en SiP peut être réalisé en développant une couche guidante de SiP ayant un indice de réfraction supérieur à celui du milieu environnant qui l'entoure. L'objectif de cette partie est de déterminer la porosité, et ainsi l'indice de réfraction des couches poreuses développées dans ce travail (tableau 3.3–1).

Tout d'abord, des mesures de réflectance sur la surface des couches de SiP concernées ont été réalisées dans le MIR par spectroscopie FTIR (section 2.3.2). Dans cette étude, les épaisseurs des couches de SiP sont choisies de l'ordre de 5 μm , afin d'obtenir suffisamment de franges d'interférence pour réaliser un ajustement optimal entre les spectres théoriques et expérimentaux. La figure 3.3–4 présente l'ajustement entre les spectres de réflectance théoriques (en bleu) et les spectres expérimentaux (en rouge) dans la région spectrale du MIR (2–20 μm) pour les échantillons P₃₀, P₅₀, P₈₀ et P₁₀₀. Les franges d'interférence sont dues aux interfaces entre l'air et la couche de SiP, ainsi qu'entre la couche de SiP et le substrat de silicium.

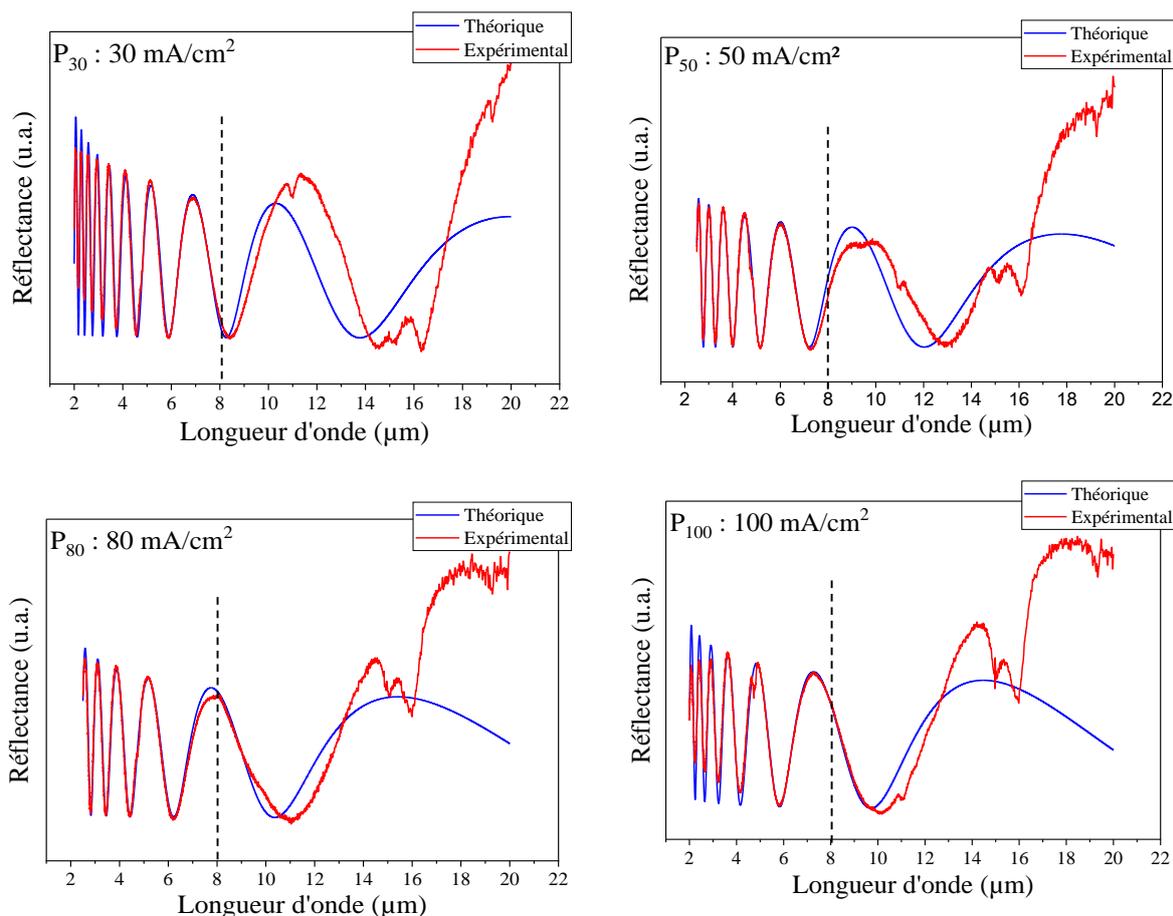


Figure 3.3–4 : Spectres de réflectance théoriques ajustés aux spectres expérimentaux dans le MIR pour des couches de SiP développées à différentes densités de courant (substrat P⁺ (0.005 Ω.cm)).

Ces graphes de réflectance montrent que l’ajustement des spectres théoriques aux spectres expérimentaux est réalisé sur une gamme spectrale de longueurs d’onde allant de 2 à 8 μm. Au-delà de 8 μm, l’ajustement des spectres n’est plus possible, car le silicium présente une forte absorption dans le domaine du MIR à partir de la longueur d’onde de 8 μm. Cela est dû à la caractéristique intrinsèque du Si dans le MIR, et également aux porteurs de charges libres présents dans le substrat de Si fortement dopé. En effet, l’apparition de signal de réflectance au-delà de la région spectrale de 8 μm ne correspond pas aux franges d’interférence et par conséquent ces mesures étant inutilisables et inexploitable.

A partir des ajustements des spectres de réflectance présentés dans la figure précédente (figure 3.3–4) et du modèle de Bruggeman appliqué au SiP (voir section 2.3.4.1), la variation de la porosité en fonction de la densité de courant et celle de la dispersion de l’indice de réfraction dans le MIR ont été déterminées, comme le montrent les figures 3.3–5a et b, respectivement.

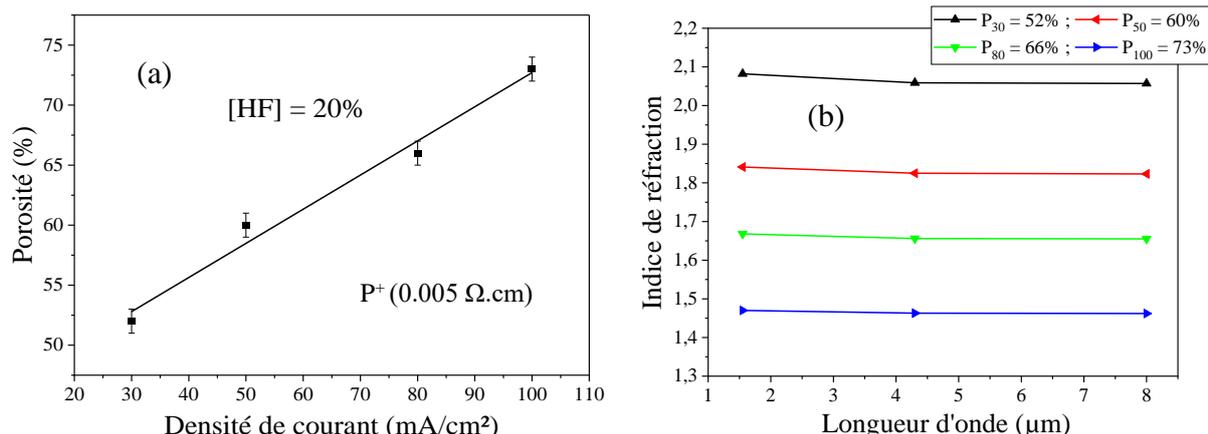


Figure 3.3-5 : (a) Porosité en fonction de la densité de courant ; (b) Dispersion de l'indice de réfraction pour les couches de SiP développées à différentes densités de courant dans le MIR.

La figure 3.3-5a présente la variation de la porosité des couches de SiP en fonction de la densité de courant J . Ce graphe montre une augmentation de la porosité avec la densité J . La figure 3.3-5b illustre la dispersion de l'indice de réfraction des couches de SiP dans le MIR en fonction de la porosité initiale, s'étendant d'une longueur d'onde de 1.55 à 8.00 μm . Cette figure, montre que l'indice de réfraction diminue avec la densité de courant et donc avec l'augmentation de la porosité des couches de SiP. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de la fraction d'air dans la couche poreuse avec l'augmentation de la densité de courant anodique. L'indice de réfraction diminue aussi avec la longueur d'onde, dépendant de la propriété optique du silicium dans le MIR [178].

Dans cette partie, nous avons déterminé la porosité ainsi que l'indice de réfraction des couches de SiP non oxydées développées à différentes densités de courant. Dans la section suivante, les mêmes études seront effectuées, mais en fonction de trois températures distinctes et de différentes durées de traitement thermique sur les 4 monocouches de SiP (P_{30} , P_{50} , P_{80} et P_{100}).

3.3.2. Etude de l'oxydation de monocouches poreuses

Comme indiqué précédemment, la structure poreuse du silicium est instable à température ambiante. Pour stabiliser ces structures poreuses, il suffit de former une fine couche de silice (SiO_2) sur la surface intérieure de la couche de SiP. Cette section présentera l'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques des couches poreuses dans la région spectrale du MIR. L'indice de réfraction et la porosité pour des couches poreuses développées à différentes densités de courant anodique seront détaillés. Ensuite, le taux d'oxydation en fonction de la température et de la porosité initiale sera étudié. Enfin, l'effet de l'oxydation sur l'épaisseur des couches de SiP complètement oxydées sera présenté.

3.3.2.1. Effet d'oxydation sur les propriétés optiques du SiP dans le MIR

Un traitement thermique appliqué à une couche de SiP peut entraîner une modification de ses propriétés optiques. Cela est dû à la formation d'une couche de silice sur la surface interne de la couche de SiP, qui entraîne une forte absorption de la lumière dans la région spectrale du MIR et donc une réduction de la transparence du SiP oxydé dans cette région spectrale. Dans cette étude, des mesures de réflectance sur la surface des couches de SiP concernées (P_{30} , P_{50} , P_{80} et P_{100}) ont été réalisées dans le

MIR et en fonction de la température d'oxydation : pré-oxydée à 300 °C, partiellement oxydée à 600 °C et complètement oxydée à 900 °C. Les figures 3.3–6a, b, c et d illustrent un exemple de l'ajustement des spectres théoriques (courbes bleues) aux spectres expérimentaux (courbes rouges) dans le MIR à différentes températures d'oxydation, pour une couche de SiP développée avec 50 mA/cm² (P₅₀). Notons que le pic d'absorption présent dans la courbe de réflectance expérimentale (rouge) autour de la longueur d'onde de 4.8 μm sur la figure 3.3–6a correspond à l'absorption des liaisons Si–H [180].

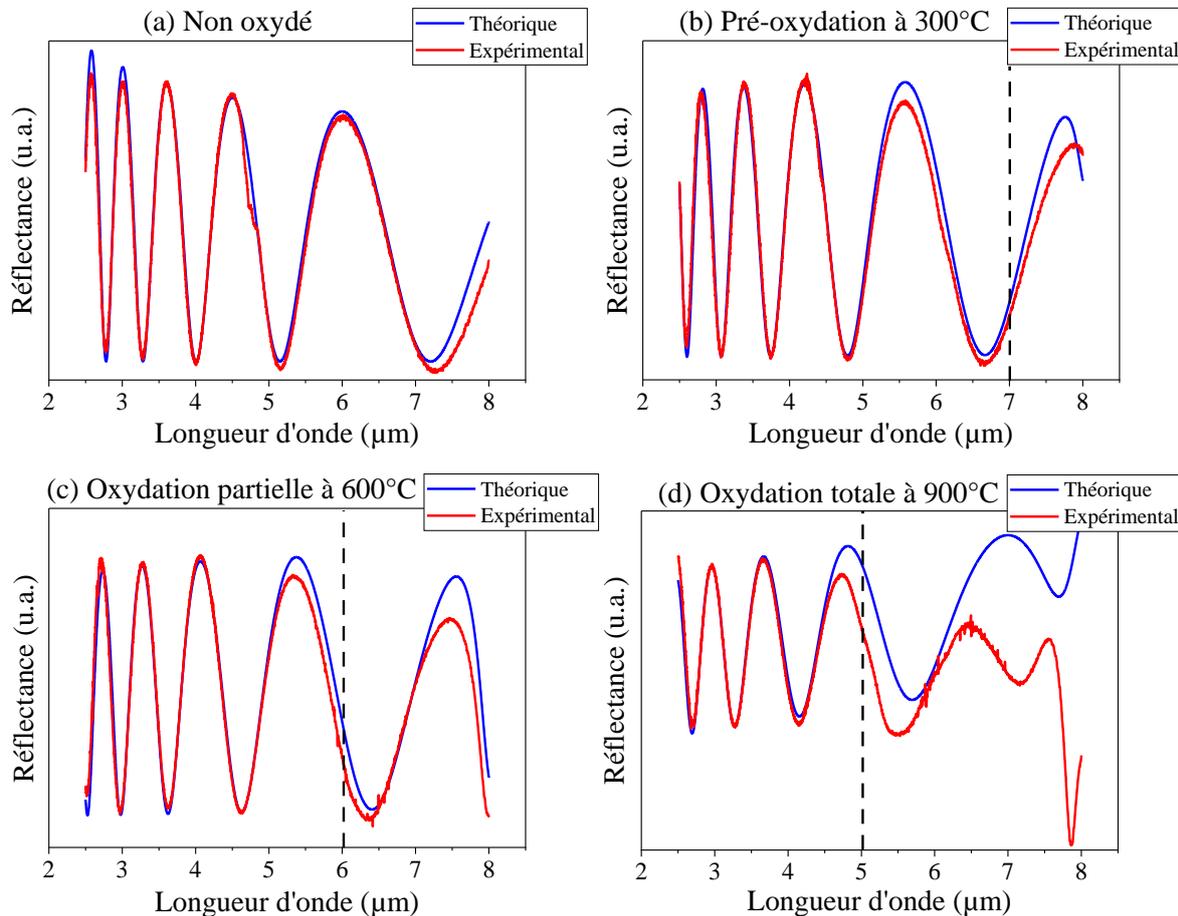


Figure 3.3–6 : Ajustement des spectres expérimentaux et théoriques dans la gamme spectrale du MIR de la couche de SiP (substrat P⁺ (0.005 Ω.cm)) développée avec 50 mA/cm² : (a) non-oxydée, (b) pré-oxydée à 300 °C, (c) partiellement oxydée à 600 °C et (d) complètement oxydée à 900 °C.

Ces graphes montrent, après une pré-oxydation du SiP à 300 °C pendant une heure (figure 3.3–6b), la déformation des franges d'interférences commence autour de la longueur d'onde de 7 μm, indiquant l'absorption de la silice formée à la surface des pores. Après une oxydation partielle à 600 °C pendant 30 minutes (figure 3.3–6c), l'épaisseur de la couche de SiO₂ augmente, conduisant à l'absorption de la silice à partir de la longueur d'onde d'environ 6 μm. Enfin, après une oxydation totale à 900 °C pendant 30 minutes, la couche de SiP est complètement oxydée. Dans ce cas, l'absorption de la silice domine dans ce milieu, réduisant la transparence de la couche de SiP de la longueur d'onde de 8 à environ 5 μm (figure 3.3–6d). Notons que la porosité du SiP, supérieure à 50 %, a été choisie dans le cadre de ce travail pour éviter une expansion volumique très importante des pores due à la transformation du Si en SiO₂, tout en prévenant une déformation de la couche poreuse.

3.3.2.2. Effet d'oxydation sur la porosité et l'indice du SiP dans le MIR

Comme évoqué précédemment, le traitement thermique peut également modifier la taille des pores de la couche poreuse et, par conséquent, la porosité ainsi que l'indice de réfraction de la couche de SiP. Toutefois, à partir de l'ajustement des spectres de réflectance des couches de SiP avant et après oxydation, comme indiqué dans la figure 3.3–6, nous pouvons déterminer les fractions volumiques d'air (porosité), de silicium et de silice, ainsi que le taux d'oxydation en fonction de la température d'oxydation (voir section 2.3.4.1). Les figures 3.3–7a et b montrent la variation de la porosité et de la fraction volumique de silice pour les couches de SiP en fonction de la température d'oxydation et de la porosité initiale (avant oxydation), respectivement.

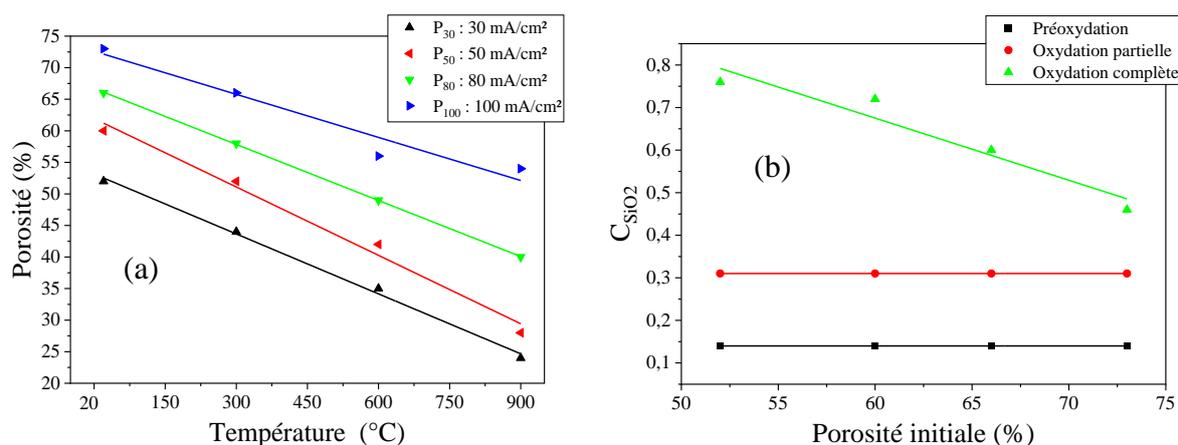


Figure 3.3–7 : (a) Variation de la porosité en fonction de la température d'oxydation et de la densité de courant ; (b) Variation de la fraction volumique de silice en fonction de la porosité initiale (avant oxydation) et du traitement thermique, pour les couches de SiP à base de Si fortement dopé.

La figure 3.3–7a montre la diminution de la porosité des couches de SiP en fonction de la température d'oxydation. Cette diminution est due à la réduction du volume des pores en raison de l'insertion d'atomes d'oxygène dans les cristallites des pores au cours de l'oxydation, et donc de l'expansion volumique des cristallites des pores. La figure 3.3–7b montre qu'après les étapes de pré-oxxydation et d'oxydation partielle de la couche de SiP, la fraction volumique de silice est indépendante de la porosité initiale. Cette stabilisation de la fraction volumique de silice après l'oxydation à 300 °C et 600 °C, démontre l'homogénéité de la méthode de traitement thermique d'oxydation utilisée dans ce travail. Ensuite, après une oxydation totale (à 900 °C), la fraction volumique de silice diminue avec l'augmentation de la porosité initiale, en raison de la diminution de la quantité de silicium dans la couche de SiP.

Par ailleurs, l'ajustement des spectres expérimentaux et théoriques dans la gamme spectrale du MIR, avant et après l'oxydation thermique (figure 3.3–6), permet aussi de déterminer les indices de réfraction des couches de SiP (P₃₀, P₅₀, P₈₀ et P₁₀₀) en fonction du traitement d'oxydation et de la longueur d'onde, comme c'est illustré dans la figure 3.3–8.

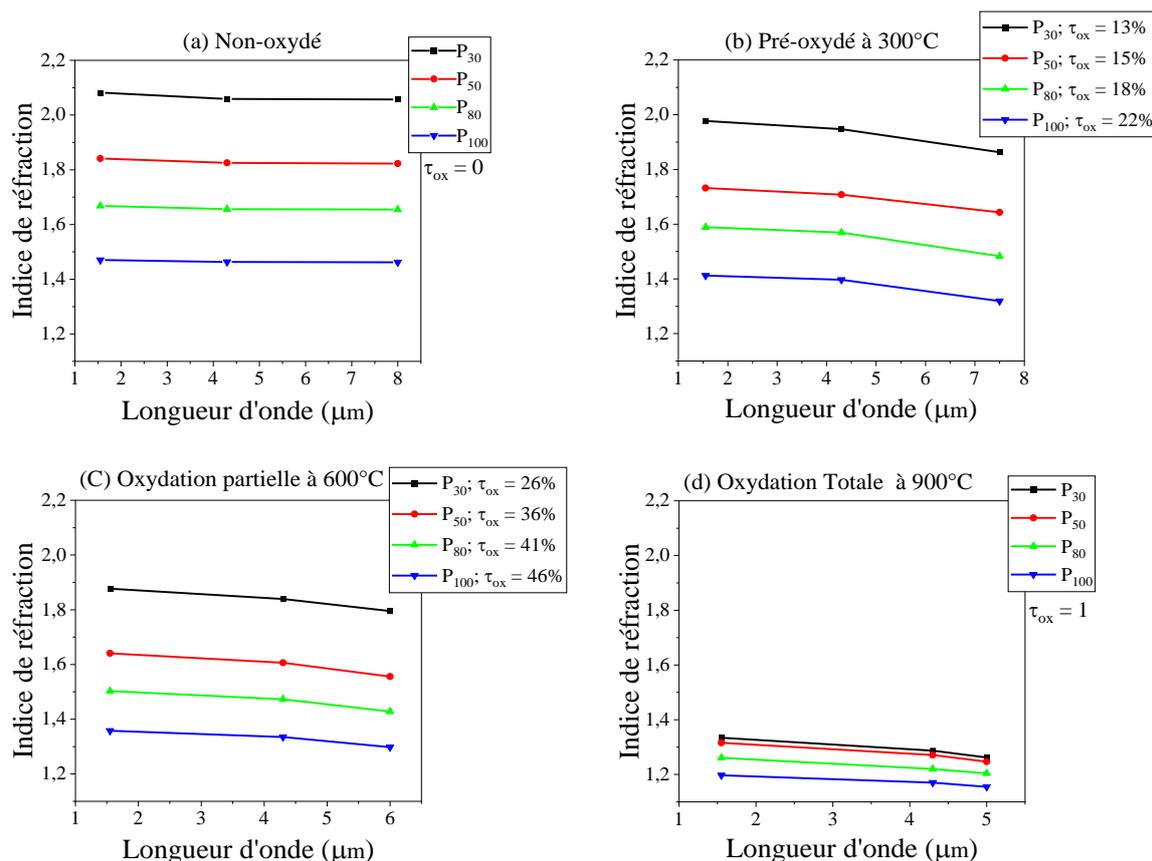


Figure 3.3–8 : Dispersion de l'indice de réfraction pour les couches de SiP (P₃₀, P₅₀, P₈₀ et P₁₀₀) ayant différentes porosités en fonction de la longueur d'onde : (a) non oxydé, (b) pré-oxydé, (c) partiellement et (d) totalement oxydé.

Ces graphiques montrent que les courbes d'indice de réfraction des couches de SiP diminuent avec l'augmentation de la densité de courant et ainsi en fonction du traitement d'oxydation. Cette diminution est due à l'augmentation de la porosité (fraction d'air) avec la densité de courant et à l'augmentation de la fraction volumique de silice avec le traitement d'oxydation dans la couche de SiP. Sachant que l'indice de réfraction du silicium est plus élevé que celui de l'air et de la silice. Après l'étape de pré-oxydation (figure 3.3–8b), l'indice de réfraction des couches de SiP diminue avec le traitement d'oxydation d'environ 0.1, en raison de la transformation du silicium en silice dans les couches poreuses. La silice a un faible indice de réfraction (n_{SiO_2}) allant de 1.44 à la longueur d'onde de 1.55 μm à 0.6 à la longueur d'onde de 8 μm. La silice présente une forte absorption dans le MIR, qui augmente avec la longueur d'onde, comme le montre la partie imaginaire $k(n)$ de la silice dans le MIR, courbe noire dans la figure 3.3–9. Après une oxydation partielle (figure 3.3–8c), la quantité de silice augmente dans la couche de SiP, et donc l'indice de réfraction diminue encore. Enfin, après une oxydation totale (figure 3.3–8d), la couche de SiP est devenue une couche poreuse de silice et par conséquent, l'indice de réfraction devient très faible (entre les valeurs de n_{air} et n_{SiO_2}). D'autre part, l'indice de réfraction est également plus élevé dans le PIR que dans le MIR, en raison des propriétés optiques du silicium et de la silice dans le MIR [172,178].

À partir des résultats de la dispersion de l'indice en fonction de la longueur d'onde (figure 3.3–8), la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe $k(n)$ d'une couche de SiP partiellement ou totalement oxydée peut être estimée et comparée par la partie imaginaire $k(n)$ de la silice massive (courbe noire). La figure 3.3–9 présente la variation de la partie imaginaire $k(n)$ de la silice dans le MIR

en fonction du traitement d'oxydation, pour une couche de SiP développée avec une densité de courant égale à 50 mA/cm^2 (P_{50}).

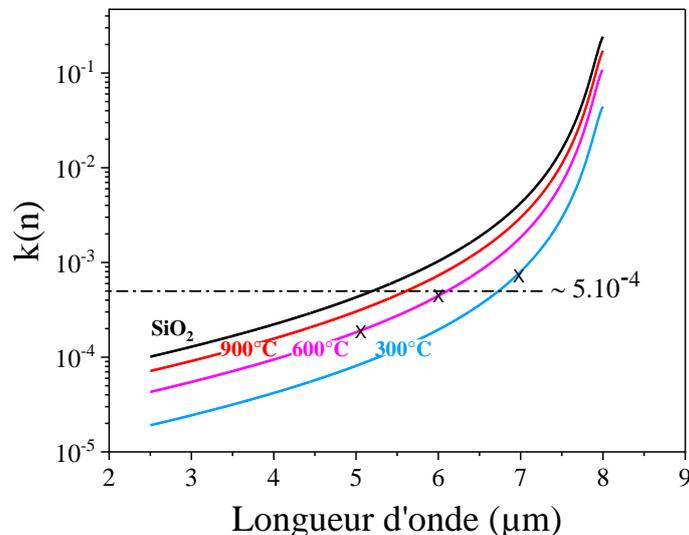


Figure 3.3-9 : Partie imaginaire $k(n)$ de la silice dans le MIR en fonction du traitement d'oxydation pour une couche de SiP (substrat P^+ ($0.005 \Omega \cdot \text{cm}$)) développée avec 50 mA/cm^2 .

Ce graphique montre que les courbes de la partie imaginaire $k(n)$ de la silice augmentent avec la longueur d'onde, en raison des propriétés optiques de la silice dans le MIR [172]. Ainsi, $k(n)$ augmente avec le traitement d'oxydation du SiP, car la quantité de silice augmente dans les couches poreuses pendant le traitement d'oxydation. Ces résultats sont corrélés avec les graphiques des figures 3.3-6b, c et d, qui expliquent comment une absorption de la silice supérieure à $k(n) \sim 5.10^{-4}$ peut conduire à la déformation des franges de réflectance.

D'autre part, comme nous l'avons déjà mentionné, l'oxydation de la couche de SiP peut être décrite par le degré d'oxydation τ_{ox} , qui varie entre les valeurs 0 et 1, et est exprimé par l'équation suivante : $\tau_{ox} = C/C_{Si}$. Où C est la fraction volumique du Si transformé en SiO_2 et C_{Si} est la fraction volumique initiale du silicium. La figure 3.3-10 présente la variation du degré d'oxydation en fonction de la porosité initiale et du traitement d'oxydation, pour les couches de SiP d'intérêts (P_{30} , P_{50} , P_{80} et P_{100}).

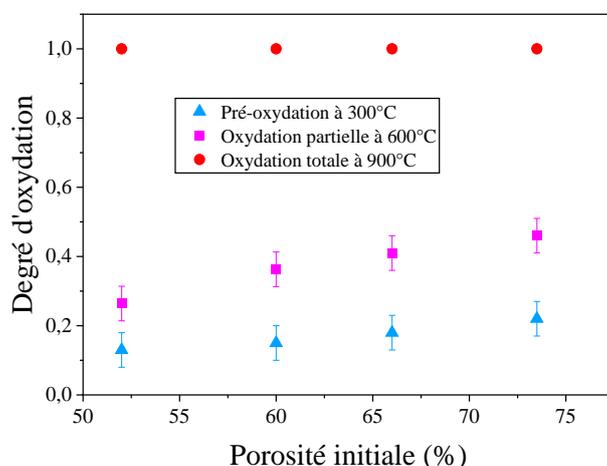


Figure 3.3-10 : Degré d'oxydation en fonction de la porosité initiale (P_{ini}) et de la température d'oxydation, pour les couches de SiP d'intérêts (P_{30} , P_{50} , P_{80} et P_{100}).

Ce graphe montre que le degré d'oxydation des couches de SiP après le traitement d'oxydation à 300 °C et 600 °C augmente avec la température et la porosité initiale (P_{ini}). Cette augmentation peut être expliquée par la diminution de la fraction volumique du silicium (C_{Si}) en fonction de la porosité initiale (équation 2.3–4), car la fraction volumique de la silice reste constante après le traitement d'oxydation à 300 °C et 600 °C en fonction de P_{ini} (figure 3.3–7b). Par conséquent, selon l'équation 2.3–7 ($\tau_{ox} = C_{SiO_2}/2.27C_{Si}$), le degré d'oxydation augmente avec P_{ini} .

3.3.2.3. Effet d'oxydation sur la propriété structurale d'une couche de SiP

Comme déjà mentionné dans le chapitre précédent, l'insertion d'une grande quantité d'oxygène entre et sur les cristallites de silicium d'une couche de SiP, entraîne une expansion de son épaisseur. En fait, après une oxydation partielle, l'expansion volumique de pores ne modifie pas l'épaisseur de la couche de SiP, elle conduit simplement à une réduction du diamètre moyen des pores et donc de la porosité de la couche poreuse (C'_{air}), comme indiqué dans le tableau 3.3–2. Cependant, après une oxydation complète, l'expansion volumique des pores est beaucoup plus importante, entraînant une diminution de la porosité (C'_{air}) et une augmentation de l'épaisseur de la couche de SiP. La figure 3.3–11 illustre l'expansion de l'épaisseur des couches de SiP (Δe) en fonction de la porosité initiale (P_{ini}) dans le cas d'une oxydation complète. L'expansion d'épaisseur de la couche de SiP est alors calculée par l'équation 3.3–1.

$$\Delta e = \frac{e_{ox} - e}{e} \quad \text{Équation 3.3–1}$$

Avec Δe , est l'expansion d'épaisseur de la couche de SiP, e et e_{ox} sont respectivement les épaisseurs des couches de SiP non-oxydé et après une oxydation complète.

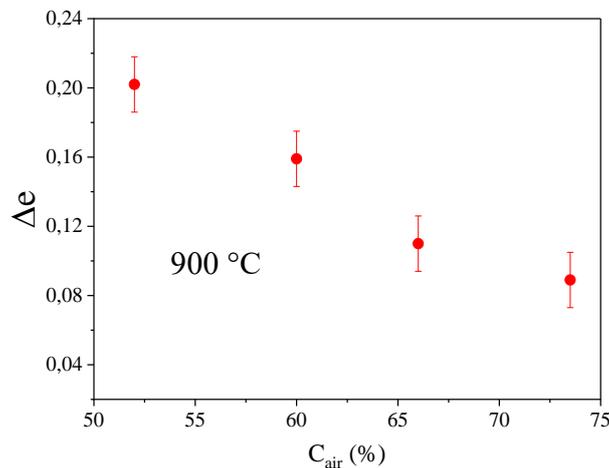


Figure 3.3–11 : Expansion de l'épaisseur des couches de SiP (P_{30} , P_{50} , P_{80} et P_{100}) après une oxydation complète en fonction de la porosité initiale.

Cette figure montre que l'expansion de l'épaisseur Δe des couches de SiP après une oxydation complète à 900 °C, diminue avec l'augmentation de la porosité initiale. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas d'une porosité initiale élevée (P_{100}), le diamètre des pores du SiP est plus grand que celui d'une couche poreuse à faible porosité (P_{30}), de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi,

l'expansion du volume des pores pourrait être dominée par le diamètre des pores plutôt que par l'épaisseur de la couche poreuse.

Le tableau 3.3–2 présente toutes les valeurs des fractions volumiques, des taux d'oxydation et des épaisseurs des couches de SiP, avant et après le traitement thermique, développées à partir d'un substrat de silicium fortement dopé. En conclusion, le traitement thermique peut modifier la structure des pores du silicium en raison de la transformation du silicium en silice, ce qui entraîne une expansion du volume des pores. Par conséquent, la porosité diminue avec l'augmentation de la température d'oxydation, ce qui entraîne également une diminution de l'indice de réfraction de la couche de SiP oxydée. En outre, une expansion de l'épaisseur de la couche de SiP est observée après une oxydation complète à 900 °C. D'autre part, la formation de silice sur la surface interne de la couche de SiP lors du traitement thermique réduit sa transparence dans la région spectrale du MIR, en raison de l'absorption de la silice dans cette région spectrale, et cette transparence diminue encore avec l'augmentation de la température d'oxydation.

Tableau 3.3–2 : Liste des fractions volumiques (C_i) d'air, de silicium et de silice, de degré d'oxydation (τ_{ox}), et de l'épaisseur (e_i) des couches de SiP (substrat P⁺ (0.005 Ω .cm)) développées à différentes densités de courant et en fonction du traitement d'oxydation. L'écart type de l'épaisseur est égal à 0.1 μ m, et ceux des fractions volumiques d'air sont de 0.01 et de silice de 0.01 et 0.02 après la pré-oxydation et l'oxydation partielle, respectivement.

		P₃₀ (30 mA/cm²)	P₅₀ (50 mA/cm²)	P₈₀ (80 mA/cm²)	P₁₀₀ (100 mA/cm²)
Non-oxydé	C_{air}	0.52	0.60	0.66	0.73
	C_{Si}	0.48	0.40	0.34	0.27
	e_0 (μ m)	5.0	5.0	4.8	5.0
	τ_{ox}	0.0	0.0	0.0	0.0
Pré-oxydation	C'_{air}	0.44	0.52	0.58	0.66
	C'_{Si}	0.42	0.34	0.28	0.20
	C_{SiO_2}	0.14	0.14	0.14	0.14
	τ_{ox}	0.13	0.15	0.18	0.22
	e_1 (μ m)	5.0	5.0	4.8	5.0
Oxydation Partiel	C'_{air}	0.35	0.42	0.49	0.56
	C'_{Si}	0.34	0.27	0.20	0.13
	C_{SiO_2}	0.31	0.31	0.31	0.31
	τ_{ox}	0.26	0.36	0.41	0.46
	e_2 (μ m)	5.0	5.0	4.8	5.0
Oxydation complète	C'_{air}	0.24	0.28	0.40	0.54
	C_{SiO_2}	0.76	0.72	0.60	0.46
	τ_{ox}	1.0	1.0	1.0	1.0
	e_3 (μ m)	6.0	5.7	5.3	5.4

Dans cette section, nous avons fait des études sur l'élaboration et la caractérisation des monocouches de SiP développées à partir d'un substrat de silicium fortement dopé. Nous avons également étudié l'effet de l'oxydation sur la structure et les propriétés optiques des couches de SiP dans le MIR. Dans la suite, nous présentons l'étude d'un guide d'onde optique ridge en SiP dans le MIR, avant et après oxydation.

3.3.3. Fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP

À partir des études sur les monocouches de SiP mentionnées précédemment, notamment la détermination de la porosité et de l'indice de réfraction, il est possible de trouver les conditions expérimentales pour la réalisation d'un guide d'onde en SiP. Dans cette section, nous détaillerons les conditions théoriques et expérimentales pour la fabrication d'un guide d'onde plan, puis d'un guide d'onde ridge en SiP, développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé.

3.3.3.1. Design : cartographie et dimension du guide d'onde

Nous avons utilisé le graphique de dispersion d'indice du SiP non-oxydé présenté dans la figure 3.3–5b, pour choisir le couple de porosité constituant le guide d'onde optique en SiP développé dans cette étude basé sur deux monocouches de SiP.

Dans la conception de la fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP, l'épaisseur de la couche guidante doit être inférieure à 3 μm , comme déjà évoqué dans le chapitre 1, section 2.3.5.2. Il est important de souligner que l'épaisseur (ou hauteur) de la couche guidante dépend fortement du contraste d'indice Δn ; elle augmente lorsque ce dernier diminue. Pour cette raison, le couple de couches de SiP (P_{50} et P_{80}) n'a pas été utilisé dans ce travail pour le développement d'un guide ridge en SiP ($\Delta n = n_{50} - n_{80} = 0.05$, trop faible). De plus, le paramètre de la couche P_{30} n'a pas été utilisé pour le développement d'un guide d'onde car sa porosité est faible, ce qui pourrait entraîner la déformation de la structure des pores pendant le traitement thermique (étudié dans la section suivante).

Nous avons choisi les porosités P_{50} et P_{100} , qui correspondent respectivement à la couche guidante et à la couche de confinement. Ce choix permet d'obtenir un grand contraste de l'indice de réfraction entre les deux couches, qui est de $\Delta n = n_{50} - n_{100} = 1.71 - 1.48 = 0.23$. Ce contraste est suffisamment élevé pour permettre la propagation de la lumière dans la couche guidante d'un guide d'onde ridge en SiP. Les figures 3.3–12a et b présentent les zones de propagation modale de la lumière à la longueur d'onde de 4.3 μm des modes TE et TM, respectivement, pour un guide ridge constituée des couches de porosité P_{50} et P_{100} . Ces cartographies ont été simulées en utilisant le logiciel FIMMWAVE, en calculant numériquement l'indice effectif du guide d'onde avec un indice de réfraction de la couche guidante $n_g = 1.71$ (P_{50}) et celui de la couche de confinement $n_c = 1.48$ (P_{100}). Ces cartographies montrent les trois zones modale, dépendant de la dimension (hauteur et largeur) de la couche guidante : la zone sans propagation, la zone de propagation monomodale et la zone de propagation de la lumière multimodale. Ces graphiques présentent également les valeurs du facteur de confinement externe Γ , estimées entre 104 % et 118 % pour le mode TE et entre 108 % et 115 % pour le mode TM.

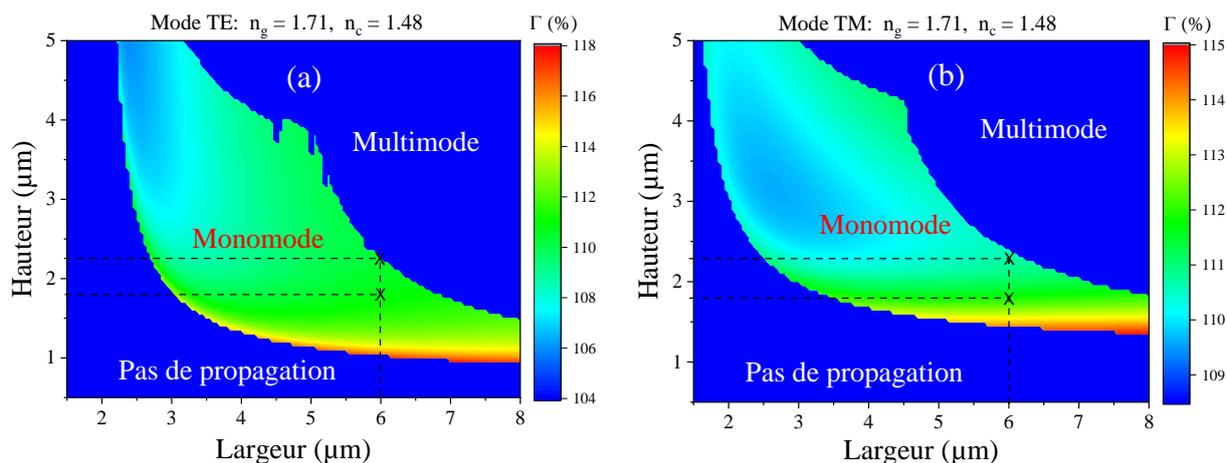


Figure 3.3–12 : Cartographie des zones de propagation modale à $\lambda = 4.3 \mu\text{m}$ en fonction de la dimension du guide d'onde ridge en SiP (substrat $\text{P}^+(0.005 \Omega.\text{cm})$) en mode : (a) TE et (b) TM.

En utilisant ces cartographies présentées sur les figures 3.3–12a et b, les dimensions du guide d'onde ridge sont choisies avec une largeur de $6 \mu\text{m}$ et une épaisseur (hauteur) de $1.8 \mu\text{m}$. Cette dimension permet d'obtenir la meilleure valeur de facteur de confinement externe Γ ($\Gamma_{\text{TM}} = 112 \%$ pour le mode TM fondamental, par exemple) et d'éviter les incertitudes liées aux indices de réfraction et à la procédure de fabrication d'un guide d'onde en SiP, qui peuvent entraîner un positionnement de celui-ci en dehors de la zone de propagation. Cependant, en pratique, l'épaisseur (hauteur) de la couche guidante en SiP obtenue par anodisation électrochimique est égale à $2.3 \mu\text{m}$, ce qui est légèrement supérieur à la valeur prévue (section suivante). Mais en fait, cela permet toujours une propagation monomodale de la lumière, comme le montre la figure 3.3–13, qui illustre une capture d'écran de la simulation effectuée en utilisant le logiciel FIMWAVE afin de simuler la propagation monomodale de la lumière à travers le guide ridge en SiP. Il est important de noter que l'épaisseur de la couche de confinement est de l'ordre de $5 \mu\text{m}$ afin d'éviter des fuites optiques dans le substrat de silicium lors de la propagation de la lumière incidente dans le guide d'onde d'intérêt. Cela garantit une propagation efficace de la lumière dans le guide d'onde et évite des pertes optiques qui pourraient réduire les performances d'un capteur optique intégré.

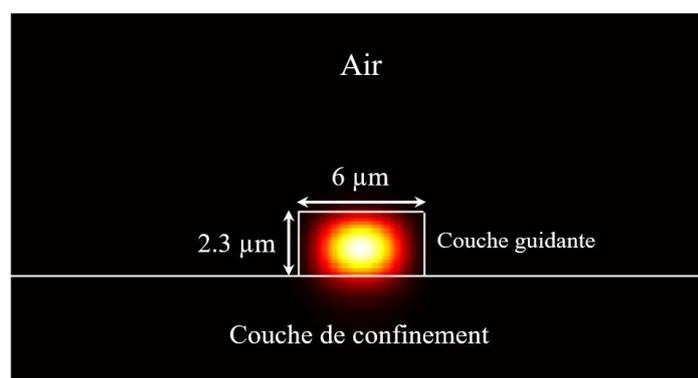


Figure 3.3–13 : Image capturée par le logiciel FIMWAVE simulant la condition de propagation de la lumière monomode à travers le guide d'onde ridge ($\text{P}_{50}/\text{P}_{100}$) fabriqué.

Le guide d'onde ridge en SiP développé dans ce travail se caractérise par un fort facteur de confinement externe qui est estimé à $\Gamma_{\text{TE}} = 110 \%$ et $\Gamma_{\text{TM}} = 111 \%$ à une longueur d'onde de $\lambda = 4.23 \mu\text{m}$ pour les modes TE et TM fondamentaux, respectivement (comme le montrent les figures 3.3–12a

et b). Le guide ridge en SiP développé dans ce travail permet un facteur de confinement externe estimé compris entre les valeurs de Γ_{TE} et Γ_{TM} , car, la lumière propagée n'était pas polarisée, puisqu'elle a été couplée avec une fibre optique dans le guide ridge (voir section 2.3.6). De plus, dans le cas d'un guide d'onde basé sur des matériaux poreux, le facteur de confinement externe dépasse la valeur unitaire (100 %). Cela s'explique par le fait que la lumière propagée interagit non seulement avec les analytes présents à la surface (superstrat), mais aussi avec celles à l'intérieur du guide d'onde : couches guidante et de confinement. Cette interaction importante provoque ainsi une amélioration de la sensibilité. Notons, qu'un facteur de confinement externe supérieur à l'unité a déjà été démontré [137,181,182].

3.3.3.2. Elaboration des guides d'onde ridges

En se basant sur l'étude des conditions théoriques pour la conception d'un guide d'onde ridge en SiP (section ci-dessus), une élaboration expérimentale d'un guide d'onde ridge en SiP a été réalisée par anodisation électrochimique suivie d'un procédé technologique classique de photolithographie. D'abord, un guide plan en SiP est développé par anodisation électrochimique. La formation de cette bicouche est précédée par une couche très mince de SiP avec une faible porosité, estimée à environ $43 \pm 1\%$ et d'environ 30 nm d'épaisseur (à 1 mA/cm² pendant 25 secondes). Le tableau 3.3–3 présente les conditions expérimentales pour le développement du guide plan en SiP, développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé.

Tableau 3.3–3 : Liste des paramètres d'anodisation électrochimique utilisés dans ce travail pour le développement d'un guide d'onde plan en SiP, développé à partir d'un substrat de silicium de type P⁺.

Couches	Densité J (mA/cm ²)	Durée de gravure (s)	Épaisseur (µm)	Porosité (%)	Indice ($\lambda = 4.3 \mu\text{m}$)
Barrière	1	25	~ 0.030	43 ± 1	Pas déterminé
Guidante (P₅₀)	50	65	2.3 ± 0.1	64 ± 1	1.71 ± 0.03
Confinement (P₁₀₀)	100	102	5 ± 0.1	73 ± 1	1.48 ± 0.03

La figure 3.3–14a illustre une image MEB, vue en tranche, d'un guide d'onde plan en SiP : une couche barrière, suivie d'une couche guidante puis d'une couche de confinement développées avec 1 mA/cm², 50 mA/cm² et 100 mA/cm², respectivement. La présence de cette couche barrière de SiP est nécessaire pour empêcher l'infiltration de la résine photosensible dans les pores pendant le processus de photolithographie. Par conséquent, l'existence de la couche barrière dans la fabrication de la bicouche poreuse entraîne une augmentation d'environ 4 % de la porosité de la couche suivante, ce qui modifie légèrement l'indice de réfraction de la couche guidante pendant la fabrication du guide d'onde en SiP [41].

Ensuite, un guide d'onde ridge en SiP est obtenu en utilisant le procédé de photolithographie, qui consiste à transformer le guide plan en un guide ridge avec des dimensions bien définies en hauteur (épaisseur) et en largeur pour la couche guidante. La figure 3.3–14b illustre une photo MEB en coupe transversale du guide d'onde ridge en SiP développé dans ce travail. Ce guide présente une différence de contraste d'indice de réfraction entre la couche guidante et la couche de confinement, qui est de $\Delta n = 0.23$, avec une largeur de 6 µm et une épaisseur de 2.3 µm pour la couche guidante.

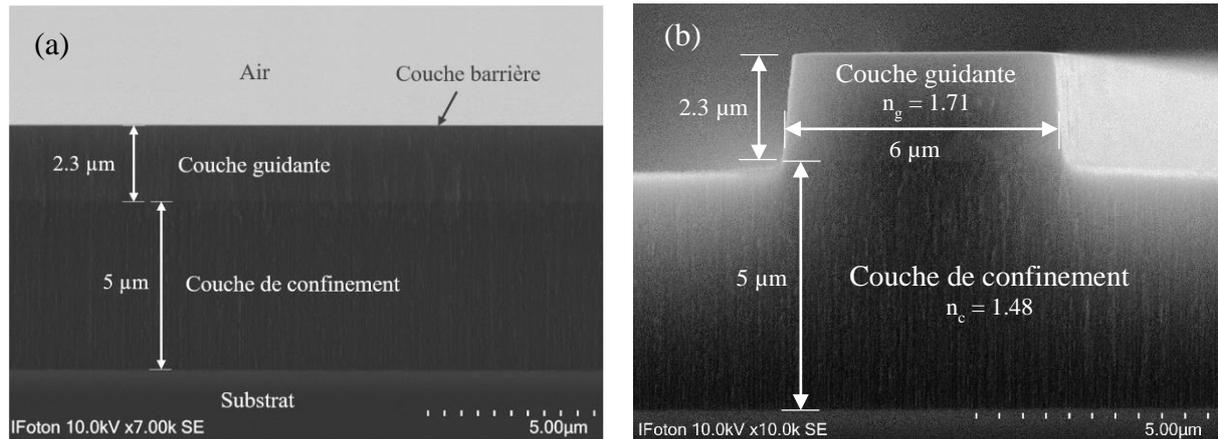


Figure 3.3–14 : Images MEB, vues en tranche : (a) d’un guide plan et (b) d’un guide d’onde ridge en SiP.

Notons, que les paramètres utilisés dans ce travail pour la fabrication de guides ridges en SiP par le procédé standard de photolithographie sont présentés dans le tableau Annexe 1.

Nous avons examiné dans cette partie les conditions théoriques et expérimentales de fabrication d’un guide d’onde ridge en SiP. Dans la section suivante, nous présenterons les applications optiques, dans le domaine spectral du MIR, réalisées sur le guide d’onde ridge en SiP développé dans le cadre de cette thèse.

3.3.4. Applications et détection

Dans cette section, des caractérisations optiques effectuées sur le guide d’onde ridge en SiP dans le domaine spectral du MIR, en utilisant le banc optique, seront présentées. Aussi, une démonstration de la propagation de la lumière à travers le guide ridge développé dans ce travail sera présentée. Des mesures des pertes optiques en fonction du traitement thermique seront également réalisées. Enfin, un test de transduction pour la détection de dioxyde de carbone (CO₂) dans la région spectrale du MIR autour de 4.3 μm sera démontré.

3.3.4.1. Démonstration expérimentale de la propagation de la lumière dans le MIR

Une démonstration expérimentale de la propagation de la lumière dans le MIR a été réalisée à travers le guide d’onde ridge en SiP développé dans ce travail, en utilisant le banc optique MIR. La figure 3.3–15a présente un schéma de la propagation de la lumière à travers le guide ridge en SiP, montrant le guidage de la lumière MIR incidente d’un point à un autre dans la couche guidante, ayant un indice de réfraction supérieur à celui du milieu environnant. De plus, ce schéma illustre l’apparition du champ évanescent dans le milieu du superstrat et la couche de confinement, ainsi que le champ confiné dans la couche de cœur (guidante) du guide d’onde ridge en SiP. La figure 3.3–15b montre la réponse du détecteur en sortie du guide d’onde ridge en SiP dans le domaine du MIR autour de la longueur d’onde de 4.3 μm. Les mesures ont été effectuées avant et après immersion du guide (échantillon) dans une solution à 5 % d’HF pendant une minute, représentées respectivement par les courbes noire et rouge.

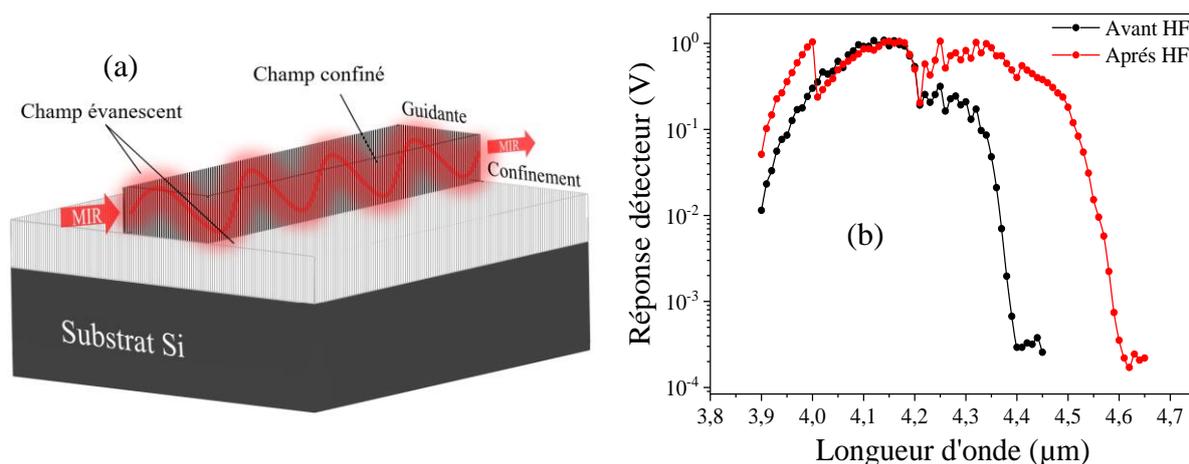


Figure 3.3–15 : (a) Figure schématique de la propagation de la lumière à travers le guide d'onde ridge en SiP ; (b) Propagation de la lumière dans le MIR : Mesure expérimentale avant et après attaque d'HF.

Ces courbes (figure 3.3–15b) montrent qu'après l'attaque à l'HF, la propagation de la lumière à travers le guide d'onde s'étend de la longueur d'onde de $4,35 \mu\text{m}$ à environ $4,55 \mu\text{m}$. Cette augmentation de la transparence dans la région spectrale du MIR résulte de l'élimination des oxydes et des molécules absorbantes (contaminations) présentes dans les parois des pores, provenant de l'air. Notons que ces mesures optiques ont été effectuées après une exposition de l'échantillon à l'air et à température ambiante pendant quelques jours.

Dans la suite, des mesures de réponse du détecteur en sortie du guide d'onde ridge en SiP ont été effectuées sur 11 guides d'onde de longueurs différentes (allant de $1,25$ à $1,75 \text{ cm}$), afin de déterminer les pertes optiques dans le guide d'onde ridge en SiP avant et après l'attaque d'HF, décrite ci-dessous.

3.3.4.2. Mesure des pertes optiques à l'aide de la méthode « cutback »

Des mesures des pertes optiques (en dB/cm) à travers le guide d'onde ridge en SiP ont été déterminées par la méthode « cutback » et le banc optique MIR de l'Institut FOTON. La figure 3.3–16 présente les mesures expérimentales des pertes optiques dans le guide d'onde ridge en SiP dans le MIR (autour de $4,3 \mu\text{m}$) en fonction de deux cas différents : après la fabrication et après une attaque HF (immersion de l'échantillon dans une solution à 5 % d'HF pendant 1 minute).

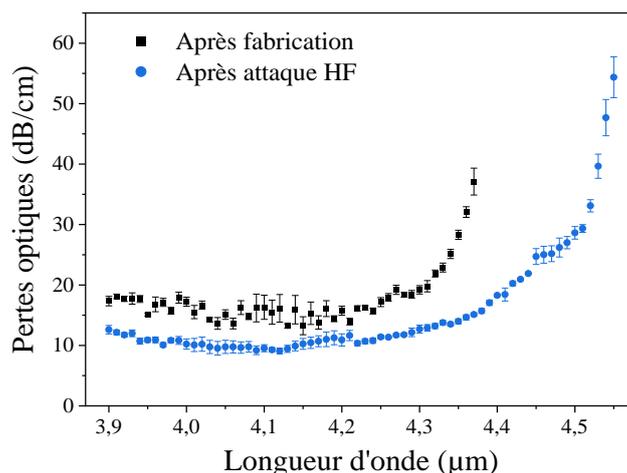


Figure 3.3–16 : Pertes optiques pour le guide d’onde ridge en SiP : Juste après la fabrication (courbe noire) et après attaque d’HF (courbe bleue).

Ce graphique montre qu’avant l’attaque de l’HF, les pertes optiques dans le guide d’onde ridge en SiP dans la gamme spectrale de 3.90 à 4.20 µm sont autour de 15 dB/cm (courbe noire ; forme rectangulaire). Ces valeurs de pertes résultent principalement de l’absorption des porteurs de charges libres présents dans le substrat de silicium fortement dopé, qui ont été estimées dans la plage de 4 à 400 cm^{-1} dans le cas de matériaux massifs pour une longueur d’onde de 4 µm (figure 3.3–17) [183]. Aussi, ces valeurs de pertes optiques résultent des pertes dues à la diffusion de la lumière en raison de la rugosité, et de la présence de molécules absorbantes dans les pores provenant de l’air, ainsi que de la formation d’oxydes sur la surface interne du SiP. De plus, les pertes optiques augmentent progressivement au-dessus de la longueur d’onde de 4.30 µm, en raison de l’absorption de l’oxyde de silicium et des liaisons de Si–H [172,165]. Cependant, après une immersion de l’échantillon dans la solution d’HF, les pertes optiques diminuent de 5 dB/cm, en raison de l’élimination des oxydes et des molécules absorbantes présentes dans la structure poreuse. Les pertes optiques augmentent aussi progressivement au-delà de la longueur d’onde de 4.30 µm, probablement en raison de l’absorption des liaisons de Si–H [165].

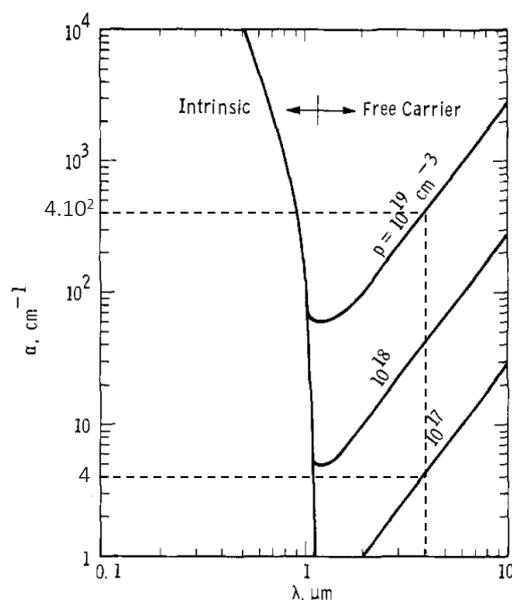


Figure 3.3–17 : Coefficient d’absorption des porteurs libres de charges dans le substrat de silicium fortement dopé [183].

Dans cette sous-section, nous avons présenté les propriétés optiques dans le MIR d'un guide d'onde ridge en SiP non oxydé. Dans la suite, la même étude sera réalisée, mais en fonction du traitement d'oxydation.

3.3.4.3. Effet d'oxydation sur la propagation de la lumière dans le MIR

Une étude de la propagation de la lumière dans le MIR à travers le guide d'onde ridge en SiP en fonction du traitement d'oxydation a été réalisée en mesurant leurs pertes optiques. Cette étude a été réalisée dans ce travail pour stabiliser la structure poreuse de silicium et identifier le degré d'oxydation optimal, permettant à la lumière incidente dans le MIR de se propager dans le guide d'onde ridge en SiP oxydé. La figure 3.3–18a illustre les mesures expérimentales des pertes optiques dans le guide d'onde ridge en SiP en fonction du traitement d'oxydation. Les mesures des pertes ont été effectuées dans la plage de longueurs d'onde allant de 3.90 à 4.35 μm . La figure 3.3–18b représente la variation des pertes optiques de la silice dans le MIR (3.90–4.35 μm).

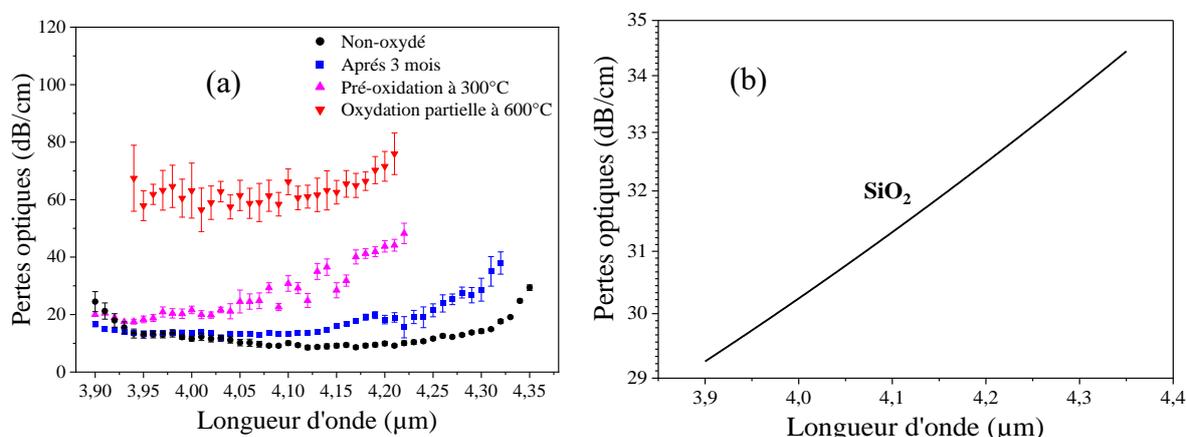


Figure 3.3–18 : (a) Evolution des pertes optiques pour un guide d'onde ridge en SiP et en fonction du traitement d'oxydation ; (b) Pertes d'absorption de la silice dans le MIR (3.90 – 4.35 μm).

Les pertes optiques de la silice dans la région spectrale du MIR sont calculées selon l'équation 3.3–2.

$$\alpha \text{ (dB/cm)} = \frac{10 \alpha_{\text{matériau}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}}{\ln(10)} \quad \text{Équation 3.3–2}$$

Avec $\alpha_{\text{matériau}} \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 4\pi k(n)/\lambda \text{ (cm)}$ est le coefficient d'absorption du matériau utilisé, $k(n)$ est la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe et λ est la longueur d'onde en cm. Notons que le traitement d'oxydation a été réalisé après le processus de gravure photolithographique et sur le même guide d'onde (échantillon). Ainsi, les mesures des pertes optiques ont été réalisées après chaque étape d'oxydation.

La figure 3.3–18a montre que les courbes des pertes optiques augmentent avec le traitement d'oxydation et de la longueur d'onde, en raison de l'absorption de la silice dans cette région spectrale. Comme indiqué ci-dessus, les pertes optiques dans le guide ridge avant oxydation est d'environ 10 dB/cm, en raison de l'absorption des porteurs de charges et des pertes par diffusion. Après 3 mois d'exposition de l'échantillon à l'air à température ambiante (oxydation native), une très fine couche de silice se forme sur la surface des pores de la couche poreuse. Ceci conduit à l'augmentation des pertes

optiques en fonction de la longueur d'onde (courbe bleue ; en forme de carré), suivant la courbe d'absorption de la silice (figure 3.3–18b). Après l'étape de pré-oxydation à 300 °C, une augmentation de l'épaisseur du revêtement de silice s'est formée sur la surface de la couche de SiP, entraînant également une forte augmentation des pertes optiques en fonction de la longueur d'onde. La présence de cette couche de silice entraîne également une réduction de la région de transmission spectrale pour la propagation (courbe rose ; en forme de triangle). Ensuite, les pertes de propagation augmentent considérablement après une oxydation partielle, atteignant environ 60 dB/cm (courbe rouge ; en forme de triangle inversé), en raison de l'augmentation de la quantité de silice dans le guide d'onde en SiP. Il convient de noter que l'erreur importante des pertes optiques après une oxydation partielle est due au nombre insuffisant de points de mesures. Ainsi, les pertes de propagation en dessous de 3.94 μm n'ont pas été prises en compte, car le signal de sortie du guide d'onde était très faible (proche du niveau de bruit), ce qui rendait l'extraction des valeurs des pertes surestimées.

Enfin, aucune propagation n'est observée dans la région du MIR à travers le guide d'onde complètement oxydé, car la silice absorbe toute la lumière propagée. Seule la lumière propagée dans le PIR à 1.55 μm (proche infrarouge) a été observée à travers le guide d'onde ridge après une oxydation complète, comme le montre la figure 3.3–19. Cette observation prouve qu'après une oxydation à 900 °C, le guide d'onde ridge en SiP développé dans cette étude n'a pas été détruit. Ce qui confirme que la silice absorbe fortement aux longueurs d'onde de travail dans le MIR. Il convient de noter dans ce travail que la conception de la fabrication du guide ridge en SiP a été réalisée pour propager la lumière de manière monomodale dans le MIR et non dans le PIR. Cela explique la propagation multimodale de la lumière dans le PIR à la longueur d'onde de 1.55 μm .

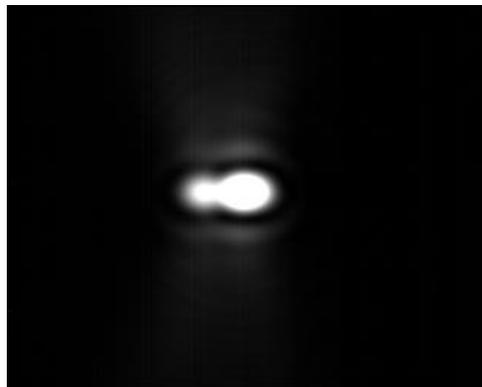


Figure 3.3–19 : Image prise avec une caméra PIR, montrant une tache de lumière propagée à la longueur d'onde de 1.55 μm à travers le guide ridge complètement oxydé à 900 °C.

Dans la suite du travail, un test de transduction a été effectué en utilisant un guide d'onde ridge en SiP non oxydé, afin d'éviter des pertes optiques élevées dues à la formation de silice sur la surface interne du SiP après le traitement thermique.

3.3.4.4. Détection de CO₂ dans le MIR

Pendant la thèse, un test de transduction a été effectué sur le guide d'onde ridge en SiP non-oxydé, afin d'évaluer leur capacité à détecter des molécules. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une cellule en PDMS et du banc optique MIR. La figure 3.3–20a présente une photographie de la cellule en PDMS montée sur l'échantillon contenant les guides d'onde ridges en SiP. La taille interne de la cellule de

détection est égale à $3 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ (longueur \times largeur). La longueur d'interaction entre le guide d'onde ridge en SiP utilisé et les molécules à détecter est de 8.3 mm. Ensuite, la cellule et l'échantillon sont fixés sur un support opto-mécanique afin de réaliser la caractérisation optique dans le MIR, comme le montre la figure 3.3–20b. Il est à noter que cette partie a été effectuée en collaboration avec le doctorant S. Meziani et al. [176].

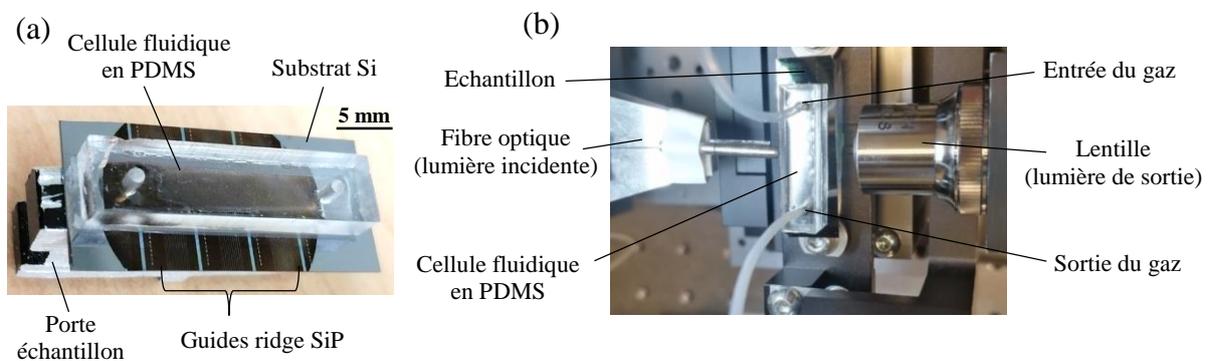


Figure 3.3–20 : (a) Photographie de la cellule en PDMS ; (b) Image, vue de dessus, du montage expérimental utilisé pendant la thèse pour la détection de CO_2 gazeux.

Le transducteur optique de la plateforme du SiP a été testé pour la détection de molécules gazeuses de dioxyde de carbone (CO_2) dans le MIR, qui présente deux bandes d'absorption intenses aux longueurs d'onde de 4.23 et 4.28 μm , selon la base de données « *Hitran* » [184]. Différentes concentrations de CO_2 ont été préparées dans cette étude, allant de 0.5 % à 3.4 % vol. La concentration de CO_2 a été contrôlée en la mélangeant avec de l'azote gazeux (N_2) dans la cellule PDMS. Les deux gaz sont fournis par deux tuyaux flexibles connectés à deux bouteilles de gaz contenant respectivement 100 % de N_2 et 100 % de CO_2 , avec des débits massiques de 100 sccm et 50 sccm, respectivement. Ainsi, un contrôleur de débit est utilisé dans cette étude pour régler le mélange de gaz CO_2/N_2 pendant la détection.

Les figures 3.3–21a et b présentent respectivement un schéma du principe de la détection volumique du CO_2 en utilisant un guide d'onde ridge en SiP, et spectres de transmission normalisés dans la région spectrale MIR pour différentes concentrations de gaz CO_2 en utilisant la plateforme SiP.

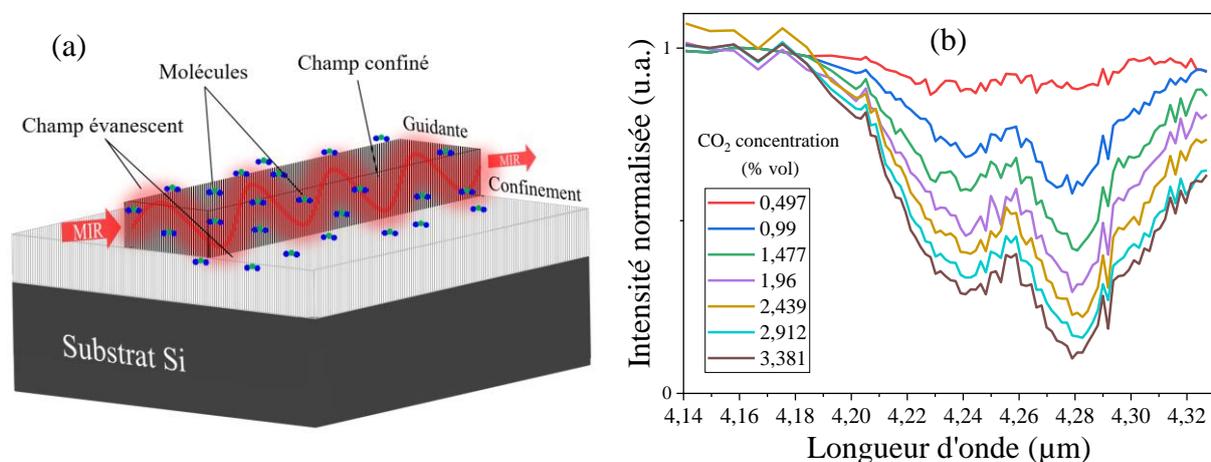


Figure 3.3–21 : (a) Schéma de la détection volumique du guide d'onde ridge en SiP ; (b) Spectres de transmission normalisés pour différentes concentrations de CO_2 .

Nous rappelons que la structure poreuse permet la pénétration des analytes à l'intérieur des pores, ce qui conduit à une détection volumique (figure 3.3–21a). Dans ce cas, la lumière n'interagit pas seulement avec les molécules présentes à la surface du guide d'onde, mais aussi avec celles qui s'infiltrèrent dans la couche guidante et de confinement. Cependant, la figure 3.3–21b montre l'apparition de deux pics d'absorption aux longueurs d'onde de 4.23 et 4.28 μm . L'intensité d'absorption de ces deux pics augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de CO_2 , en raison de l'augmentation des quantités de molécules de CO_2 absorbantes dans ces longueurs d'onde. Ainsi, ce graphe montre une diminution progressive entre les deux niveaux de pics maximaux. Cela résulte d'un léger déplacement de la fibre de couplage pendant les mesures optiques, soit pendant le balayage en longueur d'onde de 4.14 jusqu'à 4.33 μm . Ce graphique de transmission montre aussi que la plus faible concentration expérimentale de CO_2 détectée dans ce travail, en utilisant le guide d'onde ridge en SiP développé pendant la thèse, est de 0.497 % vol, ce qui correspond à 5000 ppm.

Ensuite, à partir des mesures expérimentales, la sensibilité (S) du guide d'onde ridge en SiP a été calculée pour la détection de CO_2 dans le MIR. La sensibilité est définie par la variation de la puissance optique de sortie du guide en fonction de la concentration des molécules à détecter (C (mol.L^{-1})) selon l'équation 3.3–3.

$$S = \left| \frac{dP}{dC} \right| = \varepsilon \eta L P_0 \exp(-\varepsilon \eta C L - \alpha_{prop} L) \quad \text{Équation 3.3–3}$$

Où P est la puissance optique transmise à travers le guide d'onde, selon la loi de Beer-Lambert [185], [186]. P_0 (W) est la puissance optique à l'entrée du guide d'onde. C (mol.L^{-1}) est la concentration des molécules à détecter. ε est l'absorption molaire égale à 2613 $\text{L.cm}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ pour le gaz CO_2 à une longueur d'onde d'environ 4.3 μm [187]. Γ (%) est le facteur de confinement externe. L (cm) est la longueur du guide d'onde et α_{prop} (cm^{-1}) sont les pertes optiques de propagation du guide d'onde. Alors, la sensibilité du CO_2 obtenu dans ce travail est égale à 0.51 Volt. (v/V) $^{-1}$.

Par la suite, la limite de détection (LD) de CO_2 dans le MIR a été déterminée. La LD représente la plus petite concentration de l'analyte que le capteur peut détecter [187]. Cette LD peut être déterminée par l'équation 3.3–4. Avec σ représentant la variance du bruit du système (égale à $1.55 \cdot 10^{-4}$ Volt) et S la sensibilité, ce qui vaut une LD obtenue dans ce travail égale à 1070 ppm [176].

$$LD = 3.3 \frac{\sigma}{S} \quad \text{Équation 3.3–4}$$

En comparant ces résultats avec ceux obtenus dans la littérature, la limite de détection obtenue dans ce travail est beaucoup plus faible que celle obtenue par un guide d'onde ridge en verres de chalcogénure, qui a une LD de 25000 ppm [188]. Ainsi, la LD obtenue pendant la thèse est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour un guide d'onde en silicium (structure guidante suspendue) [134].

D'autre part, la performance des capteurs optiques intégrés peut être évaluée à l'aide du facteur de mérite FM (Figure Of Merit, en anglais), qui est défini comme le facteur de confinement externe Γ divisé par les pertes optiques de propagation α , comme le montre la relation suivante (équation 3.3–5) :

$$FM = \frac{\Gamma}{\alpha} \quad \text{Équation 3.3–5}$$

Ce critère compare uniquement la partie transduction et ne tient pas compte des paramètres de la source laser et du détecteur, en particulier leur stabilité et leur résolution. Ranacher et al. [135] ont développé un guide d'onde en silicium déposé sur une couche de Si_3N_4 pour la détection de CO_2 dans le MIR. Ils ont atteint une limite de détection d'environ 500 ppm avec un facteur FM compris entre 0.15 et 0.17. Malgré la faible LD obtenue dans leur travail, le facteur FM est trois fois plus bas que celui obtenu dans ce travail, qui est compris entre 0.45 et 0.47. La valeur du facteur FM est plus élevée dans ce travail en raison du fort facteur de confinement externe Γ obtenu en utilisant la plateforme du SiP [176].

Dans cette section, nous avons étudié les conditions de fabrication et les caractérisations sur la structure et les propriétés optiques dans le MIR des monocouches de SiP et ainsi d'un guide d'onde ridge en SiP développé à partir d'un substrat de silicium fortement dopé. Nous avons examiné l'effet d'oxydation sur la plateforme du SiP, et nous avons aussi réalisé un test de transduction en utilisant la plateforme SiP (non oxydé) pour la détection de CO_2 dans le MIR.

3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la formation du SiP par anodisation électrochimique à partir des substrats de silicium de type P, faiblement dopés ($\rho = 2-10 \Omega.\text{cm}$) et fortement dopés ($\rho = 0.005 \Omega.\text{cm}$) par des atomes de Bore. L'objectif est de développer un guide d'onde optique intégrée en SiP fonctionnant dans la région spectrale du MIR, pour les applications de détection de molécules polluantes telle que le dioxyde de carbone.

Dans un premier temps, nous avons effectué des études sur la plateforme de SiP, développée à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé. Tout d'abord, des études sur les monocouches de SiP ont été réalisées. Des caractérisations sur la structure des couches de SiP d'intérêts ont été réalisées à l'aide du MEB. Une morphologie nanoporeuse et interconnectée a été obtenue, avec une interface rugueuse entre la couche de SiP et le substrat de Si, dont la rugosité a été estimée à environ 200 nm. Le profil d'épaisseur a également été mesuré pour les couches de SiP, qui sont homogènes en épaisseur sur environ 40 % de la surface totale de l'échantillon (3.2 cm^2). Ensuite, la porosité et l'indice de réfraction des couches de SiP ont été déterminés en utilisant le modèle de Bruggeman. Il a été démontré que la porosité varie très peu en fonction de la densité de courant anodique, mais fortement en fonction de la concentration d'HF dans l'électrolyte. Par la suite, une étude théorique sur le développement d'un guide d'onde plan en SiP, développé à partir d'un substrat de Si faiblement dopé, a été effectuée. Le guide plan a été réalisé en modifiant successivement deux concentrations d'HF dans l'électrolyte : une forte concentration d'HF à 35 % pour former la couche guidante (de fort indice), suivie d'une faible concentration d'HF à 25 % pour développer la couche de confinement (de faible indice). Des caractérisations optiques ont ensuite été effectuées sur le guide d'onde développé, montrant une propagation de la lumière dans le PIR à la longueur d'onde de $1.55 \mu\text{m}$ transmise dans le guide plan, mais aucune propagation dans le MIR n'a été observée.

Dans un deuxième temps, nous avons fait des études sur la plateforme de SiP, développée à partir d'un substrat de silicium fortement dopé. Tout d'abord, des études sur les monocouches de SiP ont été effectuées. Des observations en tranche et en surface des monocouches de SiP développées ont été effectuées par le MEB. Une morphologie mésoporeuse (taille de pores $< 50 \text{ nm}$) et une structure du SiP

colonnaire (100) ont été obtenues. Le profil d'épaisseur a également été mesuré pour les couches de SiP, qui sont homogènes en épaisseur sur environ 65 % de la surface totale de l'échantillon (3.2 cm²). Puis, des caractérisations optiques par spectroscopie FTIR ont été effectuées sur les échantillons concernés, et le modèle de Bruggeman a ensuite été utilisé pour déterminer la porosité et ainsi l'indice de réfraction des couches de SiP.

Ensuite, des études sur l'oxydation des monocouches de SiP (P^+ 0.005 Ω .cm) ont été effectuées. L'effet du traitement thermique sur les propriétés optiques des monocouches de SiP dans la région spectrale du MIR a été étudié. Cet effet montre la diminution de la transparence dans le MIR des monocouches de SiP de la longueur d'onde de 8 μ m à environ 5 μ m. Puis, nous avons déterminé les indices de réfraction et la porosité à différentes densités de courant anodique et en fonction de la température d'oxydation. Nous avons trouvé que la porosité diminue avec l'augmentation de la température d'oxydation en raison de l'expansion volumique des cristallites de silicium. Ainsi, les indices de réfraction diminuent également en raison de la transformation du silicium en silice, sachant que l'indice de la silice est plus faible que celui du silicium. De plus, une expansion de l'épaisseur d'une couche de SiP a été observée après une oxydation complète à 900 °C.

Par la suite, nous avons fait des études sur le développement d'un guide d'onde ridge en SiP développé à partir d'un substrat de silicium de type P^+ . D'abord, des simulations ont été effectuées à l'aide du programme FIMMWAVE, telles que les cartographies, pour étudier les conditions théoriques de la fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP. Grâce à celles-ci, la dimension de la couche guidante du guide ridge est déterminée. Ensuite, nous avons décrit les conditions expérimentales qui ont été mises en œuvre pendant la thèse pour la fabrication d'un guide d'onde ridge en SiP par anodisation électrochimique suivie du processus de photolithographie, réalisée respectivement dans la salle de chimie et les salles blanches appartenant à la plateforme technologique CCLO de l'Institut FOTON. Chaque étape pour la fabrication des guides d'onde a été détaillée et les paramètres utilisés ont été présentés.

Enfin, des applications dans la région spectrale du MIR sur le guide d'onde ridge en SiP développé à partir d'un substrat de silicium de type P^+ ont été réalisées. Des caractérisations optiques ont été effectuées sur le guide d'onde ridge en SiP développé dans ce travail, à l'aide d'un banc optique MIR et en utilisant la méthode « cutback ». Les mesures optiques ont montré la transmission de la lumière dans le MIR autour de la longueur d'onde de 4.3 μ m dans le guide d'onde ridge en SiP, avec des pertes optiques d'environ 10 dB/cm. Ensuite, nous avons étudié l'effet d'oxydation sur la propagation de la lumière dans le MIR à travers le guide d'onde de SiP. Les résultats ont montré que les pertes de propagation augmentent considérablement de 10 dB/cm jusqu'à environ 60 dB/cm après une oxydation partielle à 600 °C, à cause de l'absorption de la silice dans le MIR. Ainsi, aucune propagation de la lumière dans le MIR n'a été observée à travers un guide d'onde ridge en SiP complètement oxydé à 900 °C, car la silice absorbe fortement aux longueurs d'onde de travail dans le MIR. Enfin, un test de transduction a été réalisé en utilisant la plateforme de SiP, pour la détection des molécules gazeuses de CO₂ autour de la longueur d'onde de 4.3 μ m. La méthode de détection de CO₂ à l'aide de la cellule micro-fluidique et du banc optique MIR a été présentée. Nous avons réussi à détecter expérimentalement une faible concentration de CO₂ de l'ordre de 0.497 % vol, ce qui correspond à 5000 ppm. Ainsi, nous avons déterminé la limite de détection (LD) du guide ridge égale à 1070 ppm.

Chapitre 4 : Développement et caractérisation du germanium poreux pour des applications de capteurs dans le MIR

Sommaire

4.1.	Etude de monocouches de GeP	105
4.1.1.	Paramètres de gravure électrochimique bipolaire	105
4.1.2.	Nécessité d'un revêtement d'or sur la face arrière des substrats de germanium.....	106
4.1.3.	Elaboration par la méthode CBEE et caractérisations morphologiques et optiques de monocouches poreuse en germanium	107
4.1.3.1.	Effet de la concentration d'HF.....	107
4.1.3.2.	Etude de la durée t_{an} et t_{cath}	109
4.1.3.3.	Effet de la densité de courant	111
4.1.3.4.	Effet de la durée de gravure	113
4.1.3.5.	Indice de réfraction et porosité.....	114
4.1.4.	Elaboration par la méthode FBEE et caractérisations morphologique et optiques de monocouches poreuse en germanium	115
4.1.4.1.	Paramètres initiaux pour le développement des couches de GeP	115
4.1.4.2.	Etude de la densité de courant sur la formation d'une couche de GeP	116
4.1.4.3.	Etude de la durée de gravure sur l'homogénéité d'une couche de GeP	118
4.1.4.4.	Réduction de la passivation durant le régime cathodique (J_{cath} et t_{cath})	120
4.1.4.5.	Indice de réfraction et porosité.....	121
4.1.5.	Conclusion pour les monocouches par CBEE et FBEE.....	122
4.2.	Applications utilisant le germanium poreux	122
4.2.1.	Etude théorique de la conception d'un guide ridge en GeP à 7.7 μm	123
4.2.2.	Miroir de Bragg en GeP	124
4.2.2.1.	Etude théorique	124
4.2.2.2.	Etude expérimentale.....	127
4.3.	Conclusion	129

Le germanium est un semi-conducteur reconnu pour ses propriétés optiques dans le moyen infrarouge (MIR). Il se caractérise par une grande transparence dans le MIR, avec une longueur d'onde allant jusqu'à 14 μm . Cette caractéristique optique fait du germanium un matériau particulièrement intéressant pour une utilisation dans le domaine de l'optique, notamment pour la fabrication de transducteurs optiques intégrés, qui offrent une large gamme spectrale pour la détection de molécules polluantes dans le MIR. En effet, plusieurs travaux ont été publiés sur le développement de transducteurs optiques intégrés en germanium à l'état massif [189-191]. Comme nous l'avons déjà souligné dans les précédents chapitres, l'utilisation d'un matériau poreux comme transducteur en optique intégrée, offre une grande surface d'interaction entre la lumière incidente et les molécules à détecter, pouvant conduire à une très faible limite de détection avec une très grande sensibilité. Cette exaltation de l'interaction lumière-matière a déjà été démontrée expérimentalement avec le silicium poreux [110,176] mais pas pour le germanium poreux, pour lequel les études publiées ne sont que des travaux théoriques.

Cependant, le développement du germanium poreux (GeP) pour des applications en optique intégrée ne peut pas être réalisé par une simple méthode électrochimique comme c'est le cas pour le silicium poreux. Sa mise en œuvre nécessite une méthode de gravure électrochimique bipolaire pouvant être, comme nous l'avons vu dans l'état de l'art, conventionnelle (CBEE : Conventional Bipolar Electrochemical Etching) ou rapide (FBEE : Fast Bipolar Electrochemical Etching). Dans ce travail, nous nous sommes intéressés initialement à la fabrication de couches de GeP, mésoporeuses et homogènes en épaisseur, afin de réaliser un guide d'onde ridge en GeP fonctionnant dans le MIR jusqu'à la longueur d'onde de 14 μm , pour les applications de détection de molécules.

Dans cette section, la production du GeP par les méthodes de gravure électrochimique bipolaire, mises en œuvre pendant la thèse, sera présentée. Tout d'abord, les paramètres de gravure utilisés dans ce travail pour la production des couches de GeP seront détaillés. Puis, des études sur la structure et l'homogénéité en épaisseur des couches de GeP seront présentées. Le modèle de Bruggeman sera utilisé pour déterminer la porosité et l'indice de réfraction des couches de GeP. Nous verrons que la mise en œuvre de couches épaisses homogènes, et par conséquent la réalisation de structures guidantes dans le MIR, comme nous avons pu le faire en SiP, reste compromise à ce stade. Aussi nous étudierons ensuite dans ce chapitre la possibilité de réaliser des structures multicouches de faibles épaisseurs pour la réalisation de miroirs de Bragg. Enfin, nous discuterons la faisabilité de la conception de guides d'onde en germanium poreux puis nous étudierons la possibilité de réaliser des structures multicouches de faibles épaisseurs pour la réalisation de miroirs de Bragg par exemple qui pourront également être utilisée en tant que transducteur optique pour le MIR.

4.1. Etude de monocouches de GeP

Dans le cadre de cette thèse, les choix des paramètres de gravure électrochimique pour la production des couches de GeP ont été établis à partir de l'état de l'art présenté dans le premier chapitre du manuscrit. La fabrication du GeP a été réalisée par les deux méthodes de gravure électrochimique bipolaire conventionnelle (CBEE) et rapide (FBEE). Les paramètres initiaux de la méthode CBEE utilisés sont basés sur le travail de Boucherif et al. [67] et Tutashkonko et al. [75], tandis que ceux utilisés pour fabriquer une couche de GeP par la méthode FBEE sont basés sur les études de Bioud et al. [78] et Dupuy et al. [82].

Cette partie présentera les conditions expérimentales utilisées pour le développement des monocouches de GeP par les deux méthodes CBEE et FBEE. L'effet des paramètres de gravure tels que la concentration de HF dans l'électrolyte, la densité de courant, la durée totale de gravure, ainsi que le temps d'anodisation et de cathodisation sur la formation de la couche de GeP sera étudié. Ensuite, la détermination de la porosité et de l'indice de réfraction des couches de GeP sera effectuée.

4.1.1. Paramètres de gravure électrochimique bipolaire

Dans ce travail, les couches de GeP ont été développées à partir d'un substrat de germanium de type P fortement dopé aux atomes de gallium avec une résistivité de 0.01–0.05 Ω .cm. Les substrats ont une épaisseur de 120 μ m, présentent une seule face polie et sont orientés selon la direction (100) avec une désorientation de 6° vers une direction (111). Les couches de GeP ont été réalisées à l'aide de la cellule électrochimique présentée précédemment dans le chapitre 2, en utilisant un masque d'une surface de 0.5 cm², et à température ambiante. Les densités de courant appliquées (J_{an} et J_{cath}) sont sous la forme de signaux rectangulaires en utilisant un générateur de marque « *SourceMeter® Keithley 2450* ». Après la gravure, les échantillons ont été rincés avec l'eau désionisée et séchés par un jet de gaz d'azote.

Comme déjà mentionné, deux méthodes de gravure électrochimique bipolaire ont été utilisées CBEE et FBEE. Dépendant de la durée de commutation entre la durée anodique (t_{an}) et celle cathodique (t_{cath}):

- Dans le cas de la fabrication des couches de GeP à l'aide de la méthode CBEE, les densités de courant anodique (J_{an}) et cathodique (J_{cath}) varient de 1.4 mA/cm² à 2.4 mA/cm². L'électrolyte est composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (48 %) et d'éthanol (≥ 99.98 %). Trois différentes concentrations d'acide HF dans l'électrolyte ont été utilisées : 48 %, 40 % et 35 %. Les temps des deux cycles anodique (t_{an}) et cathodique (t_{cath}) sont compris entre 0.25 s et 2 s. La durée totale de la gravure est comprise entre 60 et 120 minutes.
- Lors de la fabrication des couches de GeP par la méthode FBEE, les densités de courant anodique (J_{an}) et cathodique (J_{cath}) varient de 6 mA/cm² jusqu'à 60 mA/cm². L'électrolyte est composé d'un mélange d'acide fluorhydrique (48 %), d'éthanol (≥ 99.98 %) dans un rapport de 5-1, respectivement, correspondant à une concentration d'HF dans l'électrolyte de 40 %. Les temps des deux cycles anodique (t_{an}) et cathodique (t_{cath}) varient entre 50 et 200 ms. La durée totale de la gravure est comprise entre 20 et 60 minutes.

4.1.2. Nécessité d'un revêtement d'or sur la face arrière des substrats de germanium

Une première étude a été effectuée dans ce travail sur le contact électrique entre le substrat de germanium et l'électrode en cuivre. Cette étude a été inspirée par la partie de silicium faiblement dopé, qui a montré une grande amélioration de l'homogénéité de la couche de SiP après l'ajout d'un revêtement d'or (~ 150 nm) sur la surface arrière de l'échantillon. La couche d'or a été réalisée par la pulvérisation cathodique magnétron. Dans cette étude, deux monocouches de GeP ont été réalisées par la technique CBEE, avec 48 % d'HF, $J_{an} = J_{cath} = \pm 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an} = 1 \text{ s}$, $t_{cath} = 2 \text{ s}$ et une durée totale de 60 minutes. Notons qu'une durée de gravure de 60 minutes correspond à 1200 alternances entre les densités J_{an} et J_{cath} , avec une durée d'anodisation de 20 minutes et une durée de cathodisation de 40 minutes. Les figures 4.1–1a et b illustrent respectivement des images MEB, vues en tranche (I) et en surface/tilt 45° (II) de deux monocouches de GeP développées avec un revêtement d'or (épaisseur ≈ 150 nm) et sans ajout de revêtement d'or sur la face arrière du substrat de germanium. Notons, que les images MEB illustrées dans les figures 4.1–1a (I et II) ont été obtenues avec un MEB à effet de champ de la plateforme Nano-Rennes à Rennes, tandis que les images MEB illustrées dans les figures 4.1–1b (I et II) ont été réalisées avec le MEB conventionnel de la plateforme CCLO à Lannion.

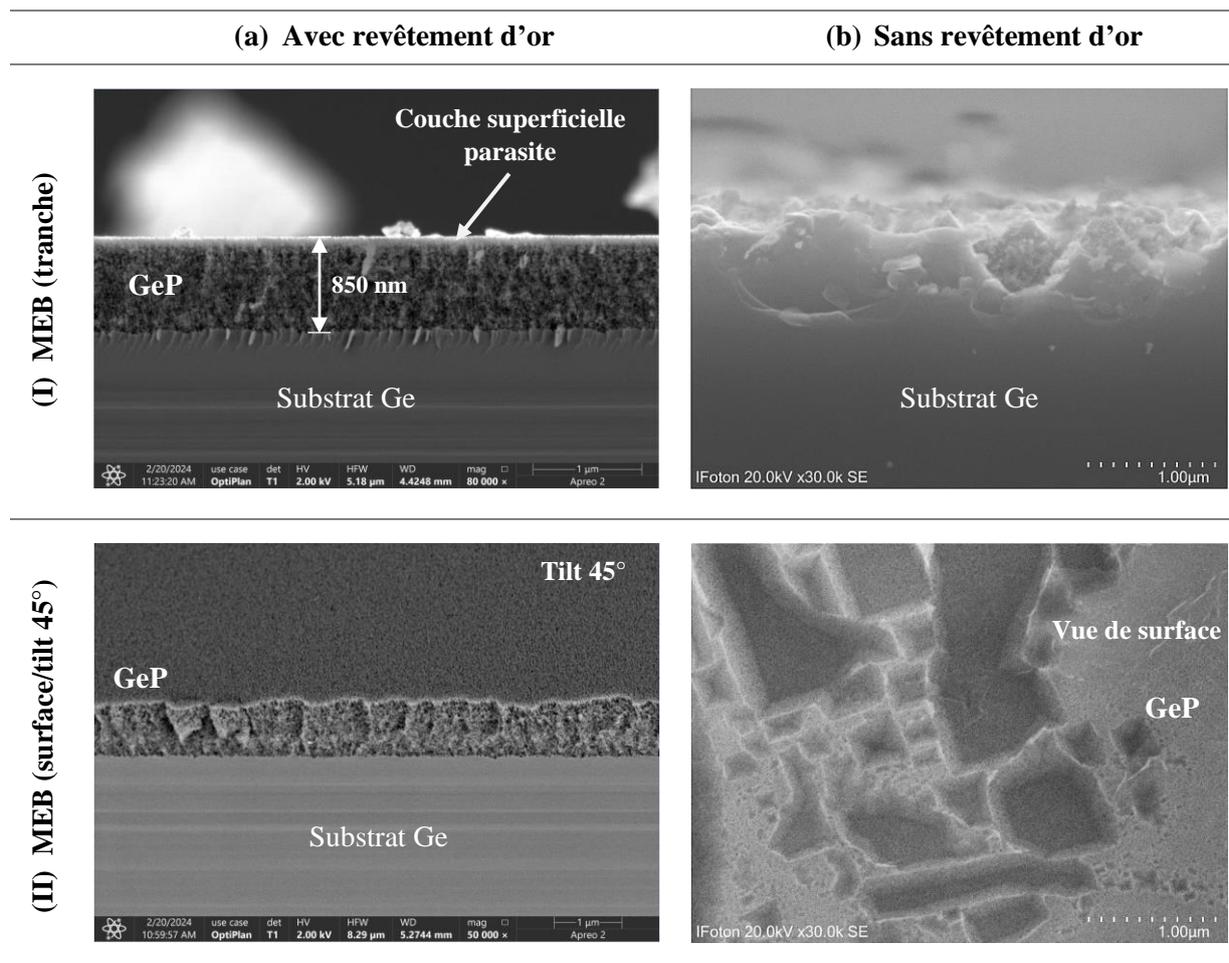


Figure 4.1–1 : Images MEB, vues en tranche (I) et en surface/tilt 45° (II) d'une couche de GeP développée : (a) avec revêtement d'or et (b) sans revêtement d'or sur la face arrière du substrat de germanium ; 48 % d'HF, $J_{an} = J_{cath} = \pm 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an} = 1 \text{ s}$, $t_{cath} = 2 \text{ s}$ et une durée totale de 60 minutes.

Les figures 4.1–1a (I et II) présentent des images MEB en coupe transversale et en surface (inclinaison à 45°) à haute résolution d'une couche de GeP développée après l'ajout d'un revêtement d'or. L'image sur la tranche présentée en figure 4.1–1a montre bien la formation d'une couche de GeP d'environ 850 nm d'épaisseur et d'une morphologie spongieuse, conformément aux résultats obtenus par Tutashkonko et al. [75]. La formation de cette structure spongieuse à pores circulaires résulte de la passivation complète des parois des pores, comme mentionné dans l'état de l'art de ce manuscrit. De plus, la figure 4.1–1a (I) montre la formation d'une très fine couche poreuse d'environ 100 nm d'épaisseur et de très faible porosité en surface de la couche de GeP. Ce phénomène a déjà été observé dans la fabrication du silicium poreux [192]. En revanche, en l'absence d'un revêtement d'or sur la face arrière du substrat, aucune couche de GeP ne s'est formée, une surface de germanium gravée a été observée, comme illustré dans les figures 4.1–1b (I et II). Cela peut s'expliquer par un mauvais contact électrique entre l'électrode et le substrat de germanium pendant la gravure électrochimique, entraînant une mauvaise circulation du courant électrique à travers le substrat et, par conséquent, une dissolution électrochimique du germanium inhomogène le long de la surface du substrat. Ces résultats soulignent l'importance d'améliorer le contact électrique par un dépôt d'or entre le substrat et l'électrode lors de la fabrication du GeP par la méthode BEE, qu'il s'agisse de CBEE ou de FBEE. Suite à ces études, tous les substrats de germanium ont été recouverts d'une couche d'or sur leur face arrière.

Dans la section suivante, nous présentons les études sur la formation des monocouches de GeP développées à l'aide de la méthode CBEE, suivies de celles développées à l'aide de la méthode FBEE.

4.1.3. Elaboration par la méthode CBEE et caractérisations morphologiques et optiques de monocouches poreuse en germanium

Rappelons que la méthode de gravure électrochimique bipolaire conventionnelle (CBEE) se caractérise par la capacité de contrôler le rapport entre le temps anodique (t_{an}) et le temps cathodique (t_{cath}) de l'ordre d'une seconde. Cette partie présentera l'effet des paramètres de gravure sur la formation d'une couche de GeP développée à l'aide de la méthode CBEE. Des caractérisations morphologiques et des profils d'épaisseur des couches de GeP seront également présentés. L'indice de réfraction et la porosité des couches de GeP seront déterminés à l'aide du modèle de Bruggeman.

4.1.3.1. Effet de la concentration d'HF

Dans cette partie, nous avons cherché à déterminer la concentration optimale d'HF dans l'électrolyte pour la formation d'une couche de GeP homogène à l'aide de la méthode CBEE. Trois concentrations différentes d'HF dans l'électrolyte ont été utilisées, variant de 35 % à 48 %. Nous avons conservé les mêmes paramètres de gravure que ceux utilisés dans la partie précédente ($J_{an} = J_{cath} = \pm 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an} = 1 \text{ s}$, $t_{cath} = 2 \text{ s}$ et une durée totale de 60 minutes). Les figures 4.1–2a, b et c illustrent des images MEB, vues en tranche (I) et les profils d'épaisseur (II) des couches de GeP développées avec différentes concentrations d'HF dans l'électrolyte : 48 %, 40 % et 35 % d'HF, respectivement.

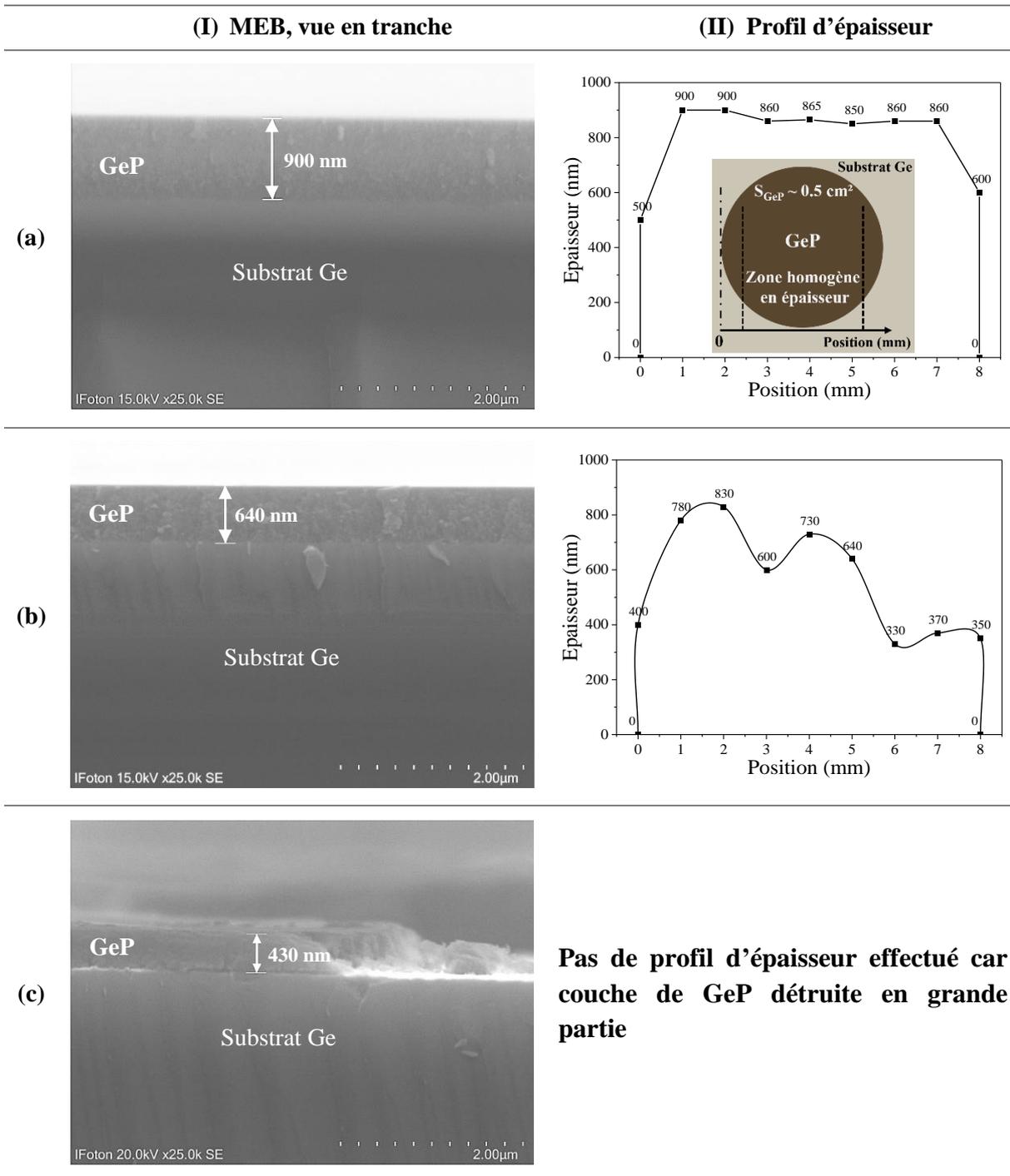


Figure 4.1–2 : Images MEB, vues en tranche (I), et des profils d'épaisseur (II) des couches de GeP développées avec différentes concentrations d'HF dans l'électrolyte : (a) 48 %, (b) 40 % et (c) 35 % ; $J_{an} = J_{cath} = \pm 2 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an} = 1 \text{ s}$, $t_{cath} = 2 \text{ s}$ et une durée totale de 60 minutes.

La figure 4.1–2a (I) montre la formation d'une couche de GeP avec une concentration d'HF de 48 % présentant une morphologie spongieuse, comme indiqué dans la partie précédente. A noter que la photo présentée a été réalisée avec le MEB conventionnel de la plateforme CLLO à un autre endroit que pour l'image présentée en figure 4.1–1a (I). Cette couche poreuse présente une bonne homogénéité en épaisseur de $870 \pm 30 \text{ nm}$ sur environ 6 mm de surface de GeP, correspondant à environ 75 % de la surface totale de l'échantillon (0.5 cm^2), comme illustré sur la figure 4.1–2a (II). Cette homogénéité est

suffisante pour permettre la mesure de la réflectance sur la surface de la couche de GeP, ainsi que la détermination de la porosité et de l'indice de réfraction. Cependant, lorsque la concentration d'HF diminue à 40 %, la couche de GeP devient inhomogène en épaisseur, comme le montre la figure 4.1–2b (II). On suppose que cela peut s'expliquer par la diminution de la viscosité de l'électrolyte après l'ajout d'éthanol, ce qui peut entraîner une meilleure infiltration de l'électrolyte contenant du HF dans les défauts cristallins à la surface du substrat de germanium. Cela peut initier des germes sur ces défauts, résultant en une gravure inhomogène en épaisseur. En outre, lorsque la fluidité de l'électrolyte augmente encore, comme dans le cas de 35 % d'HF dans l'électrolyte, la couche de GeP est détruite, comme illustré sur la figure 4.1–2c (I et II).

En conclusion, aucune couche de GeP homogène ne se forme avec une concentration d'HF inférieure à 40 % [75]. Ces résultats montrent que la concentration d'HF dans l'électrolyte est un paramètre essentiel affectant la formation d'une couche de GeP ainsi que son homogénéité en épaisseur. Pour la suite de ce travail, la fabrication des couches de GeP par la méthode CBEE sera réalisée avec une concentration d'HF de 48 % dans l'électrolyte.

4.1.3.2. Etude de la durée t_{an} et t_{cath}

Ensuite, l'effet de la durée des régimes cathodique (t_{cath}) et anodique (t_{an}) sur la morphologie, ainsi que sur l'homogénéité de la couche de GeP a été étudié. Deux rapports de temps entre les deux régimes ont été utilisés dans cette étude : un temps anodique égal au temps cathodique ($t_{an} = t_{cath}$) et un temps anodique égal au double du temps cathodique ($t_{an} = 2 t_{cath}$). Les figures 4.1–3a et b illustrent des images MEB, vues en tranche (I), et de surface/tilt 45° (II), et les profils d'épaisseur (III) de deux monocouches de GeP développées avec des durées de commutation différentes : pour $t_{an} = t_{cath} = 1$ s, et pour $t_{an} = 0.5$ s et $t_{cath} = 0.25$ s, respectivement. Les conditions expérimentales sont $J_{an} = J_{cath} = \pm 2$ mA/cm², [HF] = 48 % pour une durée totale de 60 minutes.

Ces résultats montrent que, dans le cas où le temps anodique est égal au temps cathodique, une morphologie spongieuse a été obtenue, figures 4.1–3a (I). Cependant, la fabrication d'une couche de GeP avec cette condition de gravure électrochimique ne forme pas une couche de GeP homogène en épaisseur, comme le montre le profil d'épaisseur de cette couche, présenté sur la figure 4.1–3a (III). On suppose que lors de la diminution du temps de cathodisation de 2 s à 1 s, le régime anodique appliqué pendant une seconde sur la surface de germanium devient important par rapport à la durée de la passivation de la surface interne des pores du GeP (régime cathodique). Cela peut conduire à la gravure électrochimique suivant les lignes de courant électrique appliqué, entraînant une gravure de germanium en anisotrope. Par conséquent, cela conduit à la formation d'une couche de GeP inhomogène en épaisseur. Ainsi, la surface de la couche de GeP présente une légère destruction des pores déjà formés, comme le montre l'image MEB de surface sur la figure 4.1–3a (II). Cela peut s'expliquer par la passivation insuffisante des pores par les atomes d'hydrogène en raison du temps de cathodisation faible par rapport au temps d'anodisation.

Lorsque la durée anodique est deux fois supérieure à la durée cathodique, une couche poreuse de GeP avec une morphologie de type « sapin » est formé, figure 4.1–3b (II). Cette morphologie apparaît après une passivation incomplète de la surface interne de la couche de GeP, comme mentionné dans l'état de l'art sur la morphologie du GeP (section 1.1.2.1.1.1). Le profil d'épaisseur de la couche concernée (figure 4.1–3b (III)) montre une bonne homogénéité en épaisseur, avec 730 ± 30 nm sur toute

la surface de la couche de GeP. Cependant, l'image en surface sur la figure 4.1–3b (II), montre l'apparition de fissures le long de la couche de GeP. Ces fissures peuvent être provoquées par des contraintes mécaniques résultant du fort rapport de durée anodique/cathodique.

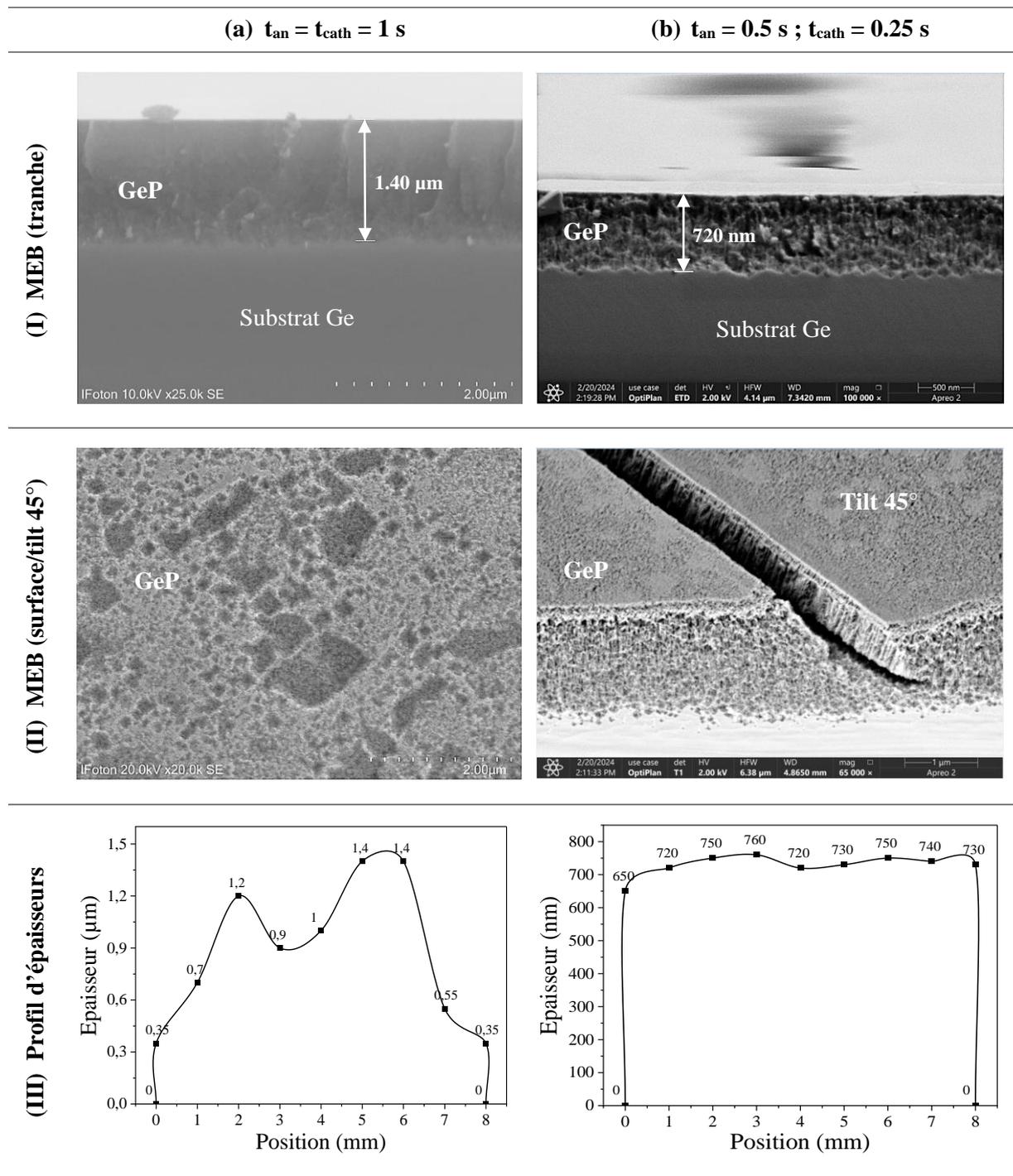


Figure 4.1–3 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface/tilt45° (II), et des profils d'épaisseur (III) des monocouches de GeP développées avec différentes durées cathodiques et anodiques : (a) $t_{an} = t_{cath} = 1\text{ s}$ et (b) $t_{an} = 0.5\text{ s}$ et $t_{cath} = 0.25\text{ s}$; $J_{an} = J_{cath} = \pm 2\text{ mA/cm}^2$, $[HF] = 48\%$ pour une durée totale de 60 minutes.

4.1.3.3. Effet de la densité de courant

La densité de courant est un paramètre bien connu dans le domaine de la fabrication de matériaux poreux par voie électrochimique, jouant un rôle principal dans la modulation de la porosité et ainsi de l'indice de réfraction des couches poreuses, comme déjà évoqué dans l'état de l'art. Dans cette partie, l'effet de la densité de courant sur la formation de la couche de GeP est étudié. Les figures 4.1–4a et b illustrent des images MEB, vues en tranche (I), et de dessus (II), ainsi que les profils d'épaisseurs (III) des monocouches de GeP développées avec des densités de courant différentes : 1.4 mA/cm² et 2.4 mA/cm², respectivement. Les conditions expérimentales sont : $J_{an} = J_{cath}$, $t_{an} = 1$ s, $t_{cath} = 2$ s, [HF] = 48 %, et une durée totale de 60 minutes. Les images concernant l'échantillon réalisé avec une densité de courant de 2 mA/cm² et dans les autres mêmes conditions sont présentées, pour rappel, en figures 4.1–2a (I et II).

Les figures 4.1–4a (I et II) montrent la formation d'une couche de GeP avec une morphologie spongieuse développée à faible densité de courant, où $J_{an} = J_{cath} = \pm 1.4$ mA/cm². Cette couche poreuse présente une bonne homogénéité en épaisseur de 930 ± 30 nm sur environ 4 mm de surface de la couche de GeP, correspondant à environ 50 % de la surface totale de l'échantillon (0.5 cm²), comme présenté dans la figure 4.1–4a (III). Les résultats sont donc similaires à ceux obtenus avec la densité de courant de 2 mA/cm², déjà présentés en figure 4.1–2a (I et II), indiquant que la densité de courant ne joue pas un rôle principal sur la morphologie du GeP qui est spongieuse pour des faibles densités de courant, inférieures à 2 mA/cm². Comme mentionné dans l'état de l'art, la morphologie des couches de GeP obtenue par la méthode CBEE est principalement contrôlée par le temps de cathodisation (t_{cath}).

Par contre, lorsque les densités de courant ($J_{an} = J_{cath}$) sont égales à 2.4 mA/cm², un phénomène d'électropolissage a lieu sur la surface de l'échantillon, comme le montre les figures 4.1–4b (I, II et III). On suppose que cette destruction de la couche de GeP peut être provoquée par un dégagement important de bulles d'H₂, pour une densité de courant cathodique de 2.4 mA/cm² par conséquent, des contraintes mécaniques peuvent se produire, conduisant à la destruction des pores déjà formés [80].

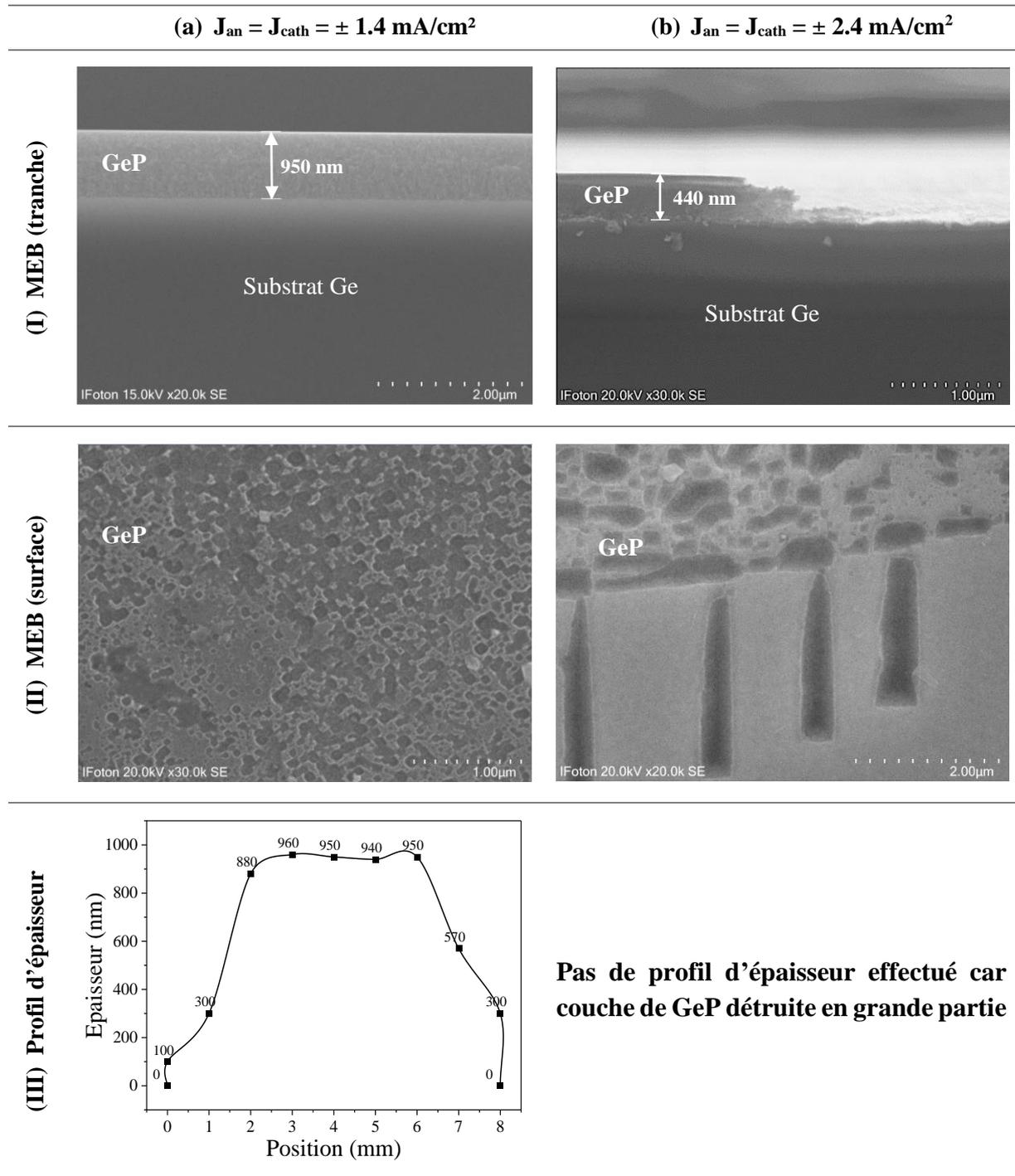


Figure 4.1–4 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface (II), et les profils d'épaisseurs (III) des couches de GeP développées avec différents densités de courant : (a) $J_{an} = J_{cath} = \pm 1.4 \text{ mA/cm}^2$ et (b) $J_{an} = J_{cath} = \pm 2.4 \text{ mA/cm}^2$; $t_{an} = 1 \text{ s}$, $t_{cath} = 2 \text{ s}$, $[\text{HF}] = 48 \%$, et une durée totale de 60 minutes.

4.1.3.4. Effet de la durée de gravure

Les résultats précédents ont montré une formation des couches de GeP d'une épaisseur d'environ 1 μm pour un temps total de gravure de 60 minutes. Rappelons que l'épaisseur d'une couche poreuse est contrôlée par la durée totale de gravure. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur des couches de GeP est l'un des principaux objectifs de ce travail, afin de pouvoir réaliser une structure optique guidante en GeP, qui nécessite des couches poreuses épaisses, notamment pour la couche de confinement qui doit être supérieure à 5 μm pour assurer un bon confinement de la lumière dans la couche guidante. Dans cette partie, une augmentation de la durée de gravure jusqu'à 120 minutes a été appliquée sur un substrat de germanium afin d'augmenter l'épaisseur de la couche de GeP. Les figures 4.1–5a et b présentent des images MEB, vues en tranche, et de dessus d'une couche de GeP développée pendant une durée totale de gravure de deux heures. Les conditions expérimentales sont : $J_{\text{an}} = J_{\text{cath}} = \pm 1.4 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{an}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{cath}} = 2 \text{ s}$, $[\text{HF}] = 48 \%$.

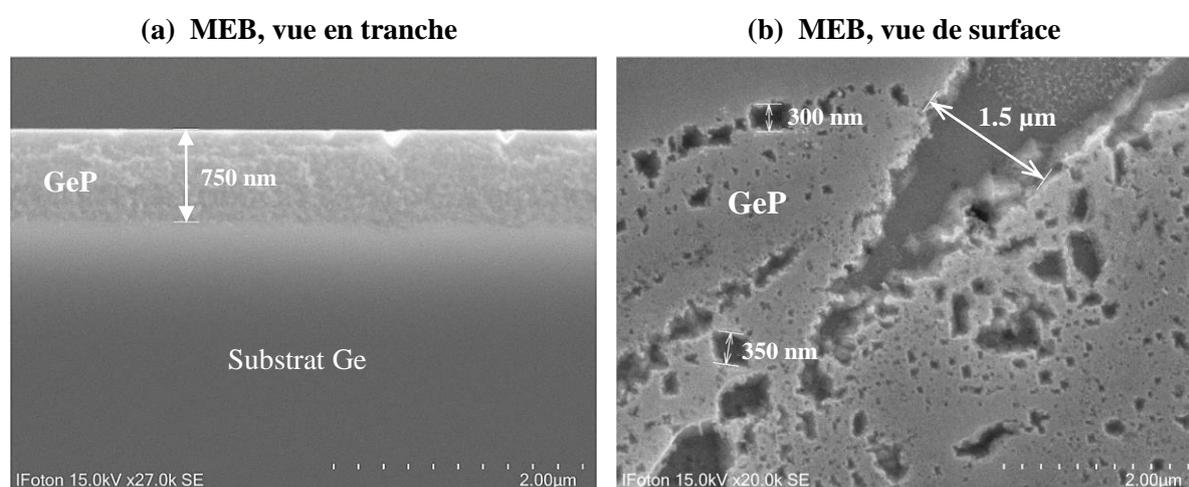


Figure 4.1–5 : Images MEB, vues en tranche, et de surface d'une couche de GeP développée pendant 120 minutes ; $J_{\text{an}} = J_{\text{cath}} = \pm 1.4 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{an}} = 1 \text{ s}$, $t_{\text{cath}} = 2 \text{ s}$, $[\text{HF}] = 48 \%$.

L'image MEB, vue en tranche (figure 4.1–5a), montre la formation d'une couche de GeP avec une épaisseur de l'ordre de 750 nm. Cette image a été prise dans une zone homogène de l'échantillon, loin de la zone détruite comme le montre l'image de surface présentée dans la figure 4.1–5b, qui présente une destruction partielle de la couche de GeP développée après deux heures de gravure. Cette destruction peut s'expliquer par le fait qu'après une certaine durée de gravure, supérieure à 60 minutes, la dissolution du germanium est favorisée au niveau des parois des pores déjà formés, plutôt que dans l'extrémité des pores en profondeur. De plus, une augmentation des densités de courant appliquées (anodique et cathodique) jusqu'à 2 mA/cm^2 pendant 2 heures entraîne une destruction totale de la couche développée (électropolissage). Suite à ces résultats, dans la suite du travail, nous avons limité la durée totale de gravure de GeP à une heure.

Dans cette section, nous avons présenté les études de la formation des monocouches de GeP développées à l'aide de la méthode CBEE. Nous avons obtenu des monocouches poreuses homogènes avec une épaisseur inférieure à 1 μm . Par la suite, nous présenterons la détermination de la porosité et de l'indice de réfraction des couches de GeP homogènes en épaisseur et développées comme indiqué ci-dessus.

4.1.3.5. Indice de réfraction et porosité

La détermination de la porosité et ainsi de l'indice de réfraction d'une couche de GeP nécessite une couche homogène en épaisseur, afin de pouvoir effectuer la mesure de réflectance sur la surface de l'échantillon par spectroscopie (spectre expérimental). Comme mentionné dans le chapitre 2 (section 2.3.4.2), l'indice de réfraction d'une couche de GeP peut être déterminé en ajustant le spectre théorique simulé au spectre expérimental, puis la porosité peut être déterminée en utilisant le modèle de Bruggeman. Dans cette étude, deux monocouches de GeP produites par la méthode CBEE ont été réalisées, lesquelles sont homogènes en épaisseur et pour deux densités de courant différentes (1.4 et 2 mA/cm²) dans l'objectif de réaliser dans la suite un transducteur optique intégrée en GeP. Le tableau 4.1–1 présente les paramètres de gravure pour les deux monocouches de GeP (P_{1.4} et P₂), produites par la méthode CBEE.

Tableau 4.1–1 : Paramètres de gravure pour deux monocouches de GeP qui sont homogènes en épaisseur, développées à l'aide de la méthode CBEE.

Échantillon	[HF] (%)	J _{an} (mA/cm ²)	J _{cath} (mA/cm ²)	t _{an} (s)	t _{cath} (s)	Durée totale (min)	Épaisseur (nm)
P _{1.4}	48	+ 1.4	- 1.4	1	2	60	900 ± 80
P ₂	48	+ 2	- 2	1	2	60	870 ± 20

Des caractérisations optiques ont été effectuées par spectroscopie PIR sur les échantillons P_{1.4} et P₂ pour mesurer leur spectre de réflectance expérimental. Les mesures de réflectance ont été réalisées dans la région spectrale PIR afin d'obtenir suffisamment de franges d'interférence. Les figures 4.1–6a et b présentent les ajustements des spectres théoriques aux spectres expérimentaux des deux échantillons P_{1.4} et P₂ dans la région spectrale du PIR.

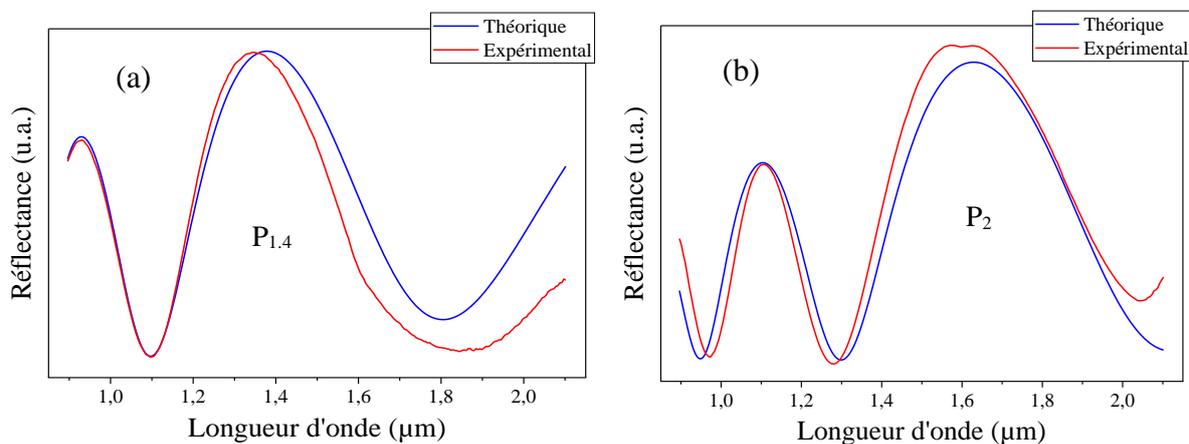


Figure 4.1–6 : Ajustement des spectres de réflectance théoriques aux spectres expérimentaux pour les échantillons : (a) P_{1.4} et (b) P₂.

À partir de ces ajustements des spectres de réflectance, l'indice de réfraction et la porosité des deux monocouches de GeP (P_{1.4} et P₂) ont été déterminés. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.1–2 et indiquent que la porosité de la couche de GeP diminue avec l'augmentation des densités de courant, et par conséquent, l'indice de réfraction augmente, contrairement aux couches de SiP (section 3.3), où l'indice diminue avec l'augmentation de la densité de courant. La différence de comportement observée

entre les couches de SiP et de GeP provient des différentes méthodes de gravure appliquées, ce qui implique que la partie cathodique affecte également la formation des pores de germanium.

Tableau 4.1–2 : Porosité et indices de réfraction dans le PIR (à 1.55 μm) et MIR (à 4.3 μm , et à 7.7 μm) pour les deux monocouches de GeP ($P_{1,4}$ et P_2).

Echantillon	Porosité (%)	Indice ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$)	Indice ($\lambda = 4.3 \mu\text{m}$)	Indice ($\lambda = 7.7 \mu\text{m}$)
$P_{1,4}$	75	1.512	1.510	1.507
P_2	65	1.863	1.859	1.854

En conclusion, la fabrication de monocouches de GeP par la méthode CBEE utilisée dans ce travail ne permet pas d'obtenir une couche poreuse homogène d'une épaisseur supérieure à 1 μm . Par ailleurs, d'après l'état de l'art du GeP présenté dans le manuscrit, la méthode de FBEE est capable de produire des monocouches de GeP de l'ordre de 5 μm d'épaisseur. Cela correspond parfaitement au besoin de la fabrication d'une structure guidante en GeP. Dans la suite de ce chapitre, des études sur la formation des monocouches de GeP développées à l'aide de la méthode FBEE seront présentées.

4.1.4. Elaboration par la méthode FBEE et caractérisations morphologique et optiques de monocouches poreuse en germanium

Rappelons que la méthode de gravure électrochimique bipolaire rapide (FBEE) se caractérise par des temps anodiques (t_{an}) et cathodiques (t_{cath}) très courts, inférieurs à 200 ms. Cependant, la réduction du temps de commutation (t_{an} et t_{cath}) modifie les effets des paramètres de gravure électrochimique bipolaire sur la formation du GeP, comme indiqué dans l'état de l'art présenté dans le premier chapitre.

Dans cette partie, les paramètres de gravure électrochimique initiaux utilisés dans cette étude pour la formation des monocouches de GeP seront présentés. L'effet des paramètres de la méthode FBEE sur la morphologie et l'homogénéité d'une couche de GeP sera étudié. Enfin, la détermination de l'indice de réfraction et de la porosité des couches de GeP homogènes sera effectuée.

4.1.4.1. Paramètres initiaux pour le développement des couches de GeP

Les paramètres de la méthode FBEE utilisée dans ce travail pour la production des couches de GeP sont basés sur les études de Dupuy et al. [82]. Ils ont utilisé une densité de courant cathodique (60 mA/cm²) plus élevée que celle anodique (de 15 à 30 mA/cm²). Le temps de cathodisation (de 100 ms jusqu'à 200 ms) est supérieur à celui d'anodisation (50 ms). Avec une concentration du HF dans l'électrolyte égale à 40 %, la durée totale de gravure dans ces conditions est de 60 minutes.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré un phénomène d'électropolissage des couches de GeP développées, contrairement à ceux obtenus par Dupuy et al., qui a obtenu une couche de GeP avec une épaisseur de 5 μm (section 1.1.2.1.1.2, chapitre 1). La différence entre les résultats obtenus dans ce travail et ceux obtenus par les travaux de Dupuy et al. peut être attribuée à la différence de substrats de germanium, ayant différentes résistivités, ainsi qu'à la densité des défauts et des impuretés présents dans le substrat de germanium utilisé dans le cadre de la thèse. L'apparition du phénomène

d'électropolissage dans la couche de GeP obtenue dans ce travail peut s'expliquer par la longue durée de passivation de la surface interne des couches de GeP (cathodisation), provoquant une forte libération de bulles de dihydrogène, ce qui conduit à une contrainte mécanique et à la destruction de la couche poreuse. Dans ce cas, il sera nécessaire pour ce travail d'étudier de nouveaux paramètres de gravure en utilisant la méthode FBEE pour produire des couches de GeP épaisses et homogènes.

Les paramètres de la méthode FBEE indiqués dans l'état de l'art, mentionnent que le régime cathodique doit être plus élevé que le régime anodique, afin de passiver la surface interne de la couche de GeP et d'éviter ainsi la dissolution des pores déjà formés. Dans cette étude, nous appliquerons une tendance inverse à celle utilisée dans l'état de l'art, de sorte que le régime anodique soit supérieur à celui du régime cathodique afin d'éviter la forte libération de dihydrogène. Le tableau 4.1–3 présente les paramètres initiaux qui ont été choisis pendant la thèse pour le développement des couches de GeP par la méthode FBEE. Trois densités de courant ($J_{an} = J_{cath}$) ont été choisies, allant de 6 à 15 mA/cm² (P₆, P₁₀ et P₁₅) et le temps anodique (t_{an}) est deux fois plus long que le temps cathodique (t_{cath}).

Tableau 4.1–3 : Liste de paramètres pour la fabrication d'une couche de GeP par la méthode FBEE.

Echantillon	[HF] (%)	$J_{an} = J_{cath}$ (mA/cm ²)	t_{an} (ms)	t_{cath} (ms)	Durée totale (min)
P ₆	40	6	100	50	40
P ₁₀	40	10	100	50	40
P ₁₅	40	15	100	50	40

4.1.4.2. Etude de la densité de courant sur la formation d'une couche de GeP

Dans un premier temps, des études ont été effectuées sur les effets de la densité de courant sur la formation des couches de GeP par la méthode FBEE. L'objectif de cette partie est de développer des couches de GeP homogènes en épaisseur, avec des porosités et, par conséquent, des indices de réfraction modulables dans l'objectif de réaliser un guide d'onde. Les figures 4.1–7a, b et c montrent respectivement des images MEB, en vues en tranche (I), et de dessus (II) des monocouches de GeP développées avec des densités de courant différentes : 6, 10 et 15 mA/cm² et en utilisant les paramètres de gravure indiqués dans le tableau 4.1–3, à savoir, [HF] = 40 %, $t_{an} = 100$ ms, $t_{cath} = 50$ ms et une durée totale de 40 minutes.

Dans le cas de l'application des densités de courant $J_{an} = J_{cath} = \pm 6$ mA/cm², une destruction partielle de la structure poreuse d'une couche de GeP a été observée, comme illustré sur les figures 4.1–7a (I et II). Nous constatons en effet des zones homogènes d'une couche d'épaisseur assez fine inférieure au micron et avec de fissures de quelques microns de large. Cette destruction peut être due à une passivation insuffisante de la surface interne de la couche de GeP, qui se produit lorsque la densité de courant J_{cath} est égale à 6 mA/cm² et que le temps de cathodisation (t_{cath}) est deux fois plus petit que celui d'anodisation (t_{an}). Cela entraîne une très faible passivation de la surface interne du GeP par l'hydrogène.

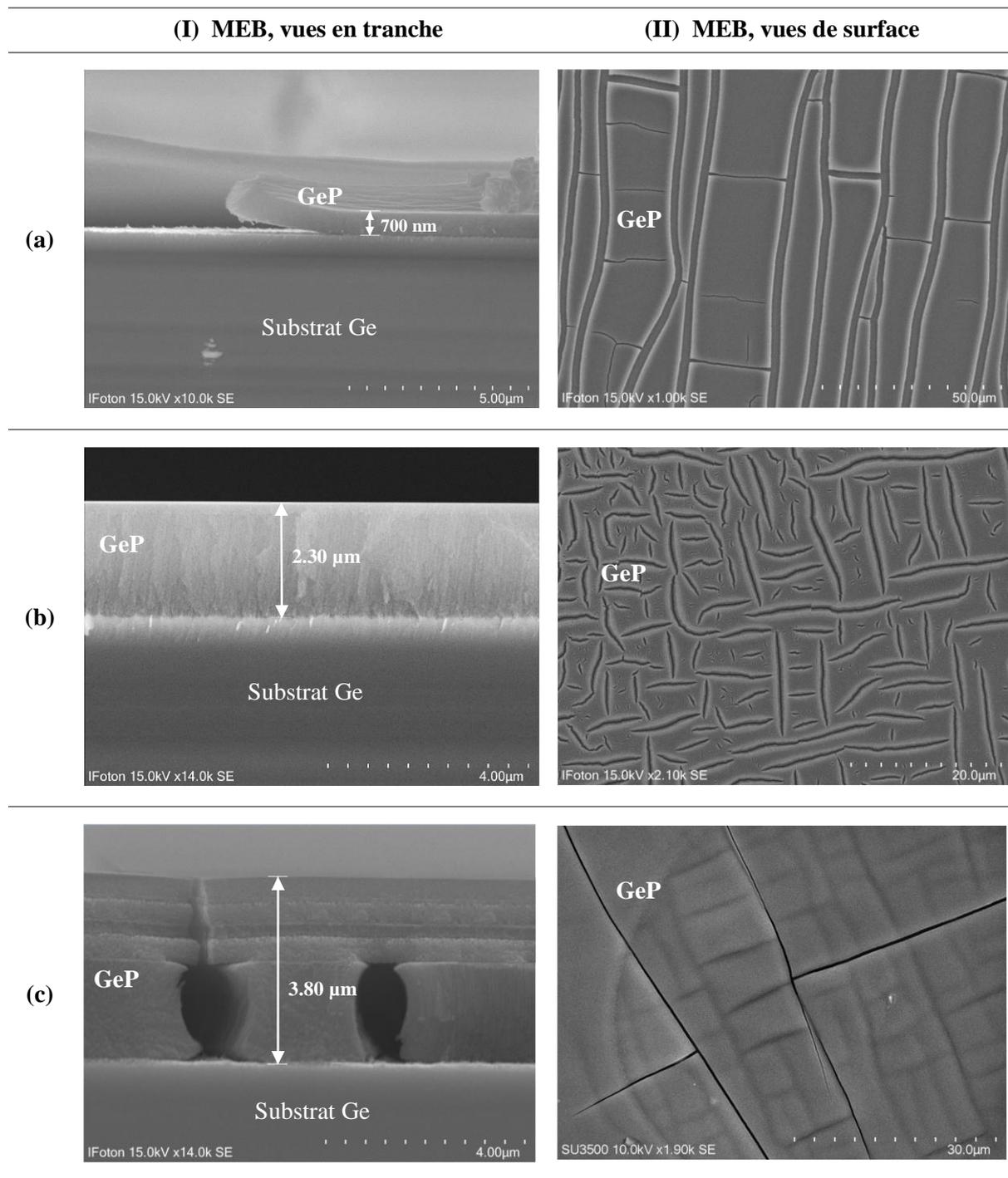


Figure 4.1–7 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface (II) des couches de GeP développées avec différentes densités de courant : (a) 6 mA/cm², (b) 10 mA/cm² et (c) 15 mA/cm² ; [HF] = 40 %, $t_{an} = 100$ ms, $t_{cath} = 50$ ms et une durée totale de 40 minutes.

Ensuite, pour une couche de GeP développée avec des densités de courant de 15 mA/cm², les images MEB montrent également la destruction partielle d'une couche de GeP d'une épaisseur d'environ 3.8 μm dans les zones homogènes (figures 4.1–7c (I et II)). L'observation en surface (figure 4.1–7c II) montre des zones « homogènes » entrecoupées de fissures profondes (lignes très sombres) de largeur inférieure au micron. On devine également en surface, des fissures moins profondes et également de largeurs inférieures au micron. L'image sur la tranche d'une zone « homogène » (figure 4.1–7c I) nous

permet de voir que ces fissures qui apparaissent peu profondes en surface sont beaucoup plus larges en profondeur. Nous pouvons observer en effet de grosses cavités en profondeur. Ainsi, même si l'image en surface (figures 4.1–7c II) montre de larges zones homogènes, en réalité, la morphologie n'est pas homogène dans la profondeur. Dans ce cas, le régime cathodique est trop élevé pour $J_{\text{cath}} = -15 \text{ mA/cm}^2$ par rapport au régime anodique. Cela entraîne un dégagement important de bulles d' H_2 lors de la gravure, créant ces grosses cavités en profondeur. Par conséquent, des contraintes mécaniques apparaissent dans la couche de GeP, à l'origine des fissures.

Enfin, pour des densités de courant de 10 mA/cm^2 , l'image MEB en vue de coupe (figure 4.1–7b (I)) montre la formation d'une couche de GeP à morphologie colonnaire suivant l'orientation cristallographique du substrat de germanium, qui est de (100) avec une désorientation de 6° vers une direction (111). L'image montre de plus une couche d'épaisseur homogène de $2.3 \mu\text{m}$. Le problème dans ce cas est à nouveau l'apparition de fissures à la surface de la couche de GeP en dehors des zones homogènes, comme le montre l'image MEB de surface (figure 4.1–7b (II)). Cependant, les fissures apparaissent moins larges et peu profondes par rapport aux cas précédents mais elles sont plus nombreuses.

Ainsi, ces résultats montrent que la fabrication d'une couche de GeP avec des densités de courant égales à $\pm 10 \text{ mA/cm}^2$ présente un bon équilibre entre le régime anodique et le régime cathodique, conduisant à la formation d'une couche poreuse d'épaisseur supérieure à $2 \mu\text{m}$ et homogène dans les parties non fissurées. La figure 4.1–8 présente le profil d'épaisseur de l'échantillon P_{10} . Ce graphe montre que la couche de GeP développée présente une bonne homogénéité en épaisseur sur environ 6 mm de surface de GeP, ce qui correspond à environ 75% de la surface totale (0.5 cm^2).

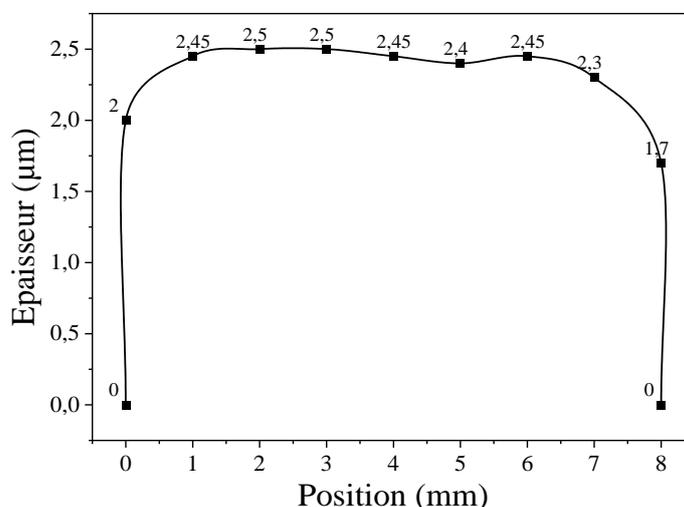


Figure 4.1–8 : Profil d'épaisseur d'une couche de GeP développée avec la condition de gravure P_{10} ; $[\text{HF}] = 40 \%$, $J_{\text{an}} = J_{\text{cath}} = \pm 10 \text{ mA/cm}^2$, $t_{\text{an}} = 100 \text{ ms}$, $t_{\text{cath}} = 50 \text{ ms}$ et une durée totale de 40 minutes.

4.1.4.3. Étude de la durée de gravure sur l'homogénéité d'une couche de GeP

Par la suite, des études ont été menées sur l'échantillon P_{10} afin d'étudier l'évolution des fissures formées à la surface de la couche de GeP. Cette étude a été réalisée en étudiant l'effet du temps total de gravure sur la formation de la couche de GeP. Trois durées de gravure différentes ont été utilisées, allant de 20 à 60 minutes. Les figures 4.1–9a, b et c montrent des images MEB, en vues sur la tranche (I), et

en vue de dessus (II) des couches de GeP développées avec les mêmes conditions expérimentales de l'échantillon P₁₀, mais avec des durées de gravure différentes : 20, 40 et 60 minutes respectivement.

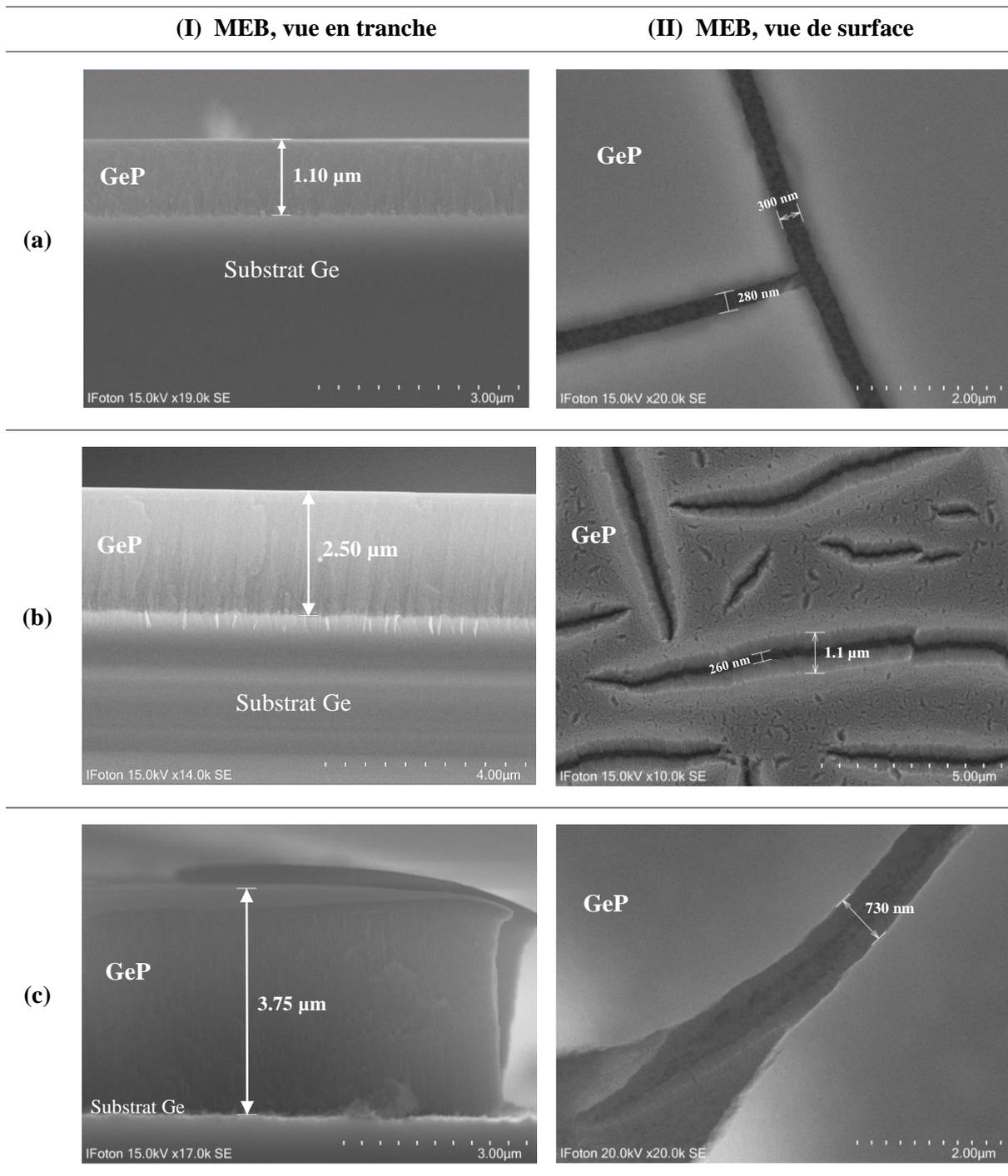


Figure 4.1–9 : Images MEB, vues en tranche (I), et de surface (II) des couches de GeP développées à différentes durées totales de gravure : (a) 20, (b) 40 et (c) 60 minutes ; Avec $J_{an} = J_{cath} = \pm 10 \text{ mA/cm}^2$, $t_{an} = 100 \text{ ms}$, $t_{cath} = 50 \text{ ms}$ et $[HF] = 40 \%$.

Ces photos MEB montrent l'évolution de la formation d'une couche de GeP développée par la méthode FBEE en fonction du temps de gravure totale. Les images MEB en vue sur la tranche illustrées sur les figures 4.1–9a, b et c (I) montrent une morphologie colonnaire (100) avec une désorientation de

6° vers une direction (111). De plus, l'épaisseur des monocouches de GeP augmente en fonction du temps de gravure, avec une vitesse de gravure moyenne de l'ordre de 60 ± 5 nm/min. Les images MEB vues de surface présentées sur la figure 4.1–9a, b et c (II), montrent quant à elle l'évolution des fissures le long de la surface des couches de GeP en fonction de la durée de gravure. Ces fissures s'élargissent d'autant plus que le temps de gravure est long. Cela peut s'expliquer selon les phénomènes successifs suivants : l'apparition des fissures dans la couche de GeP développée par la méthode FBEE est probablement due à la contrainte mécanique provoquée sur les pores déjà formés par le dégagement des bulles d'H₂ durant le régime cathodique. Ensuite, la dissolution du germanium pendant le régime anodique non seulement contribue à la croissance des pores dans la profondeur au niveau du substrat, mais contribue également à l'élargissement des fissures formées.

Dans la suite de travaille, une étude a été réalisée sur la réduction de la passivation de la surface interne des pores (régime cathodique), afin de réduire le fort dégagement des bulles d'H₂ durant le régime cathodique, conduisant à l'apparition de ces fissures.

4.1.4.4. Réduction de la passivation durant le régime cathodique (J_{cath} et t_{cath})

La réduction de la passivation de la surface interne d'une couche de GeP peut être réalisée en diminuant le temps cathodique (t_{cath}) ou la densité de courant cathodique (J_{cath}). Dans cette étude, deux méthodes de réduction du régime cathodique ont été appliquées : réduction de la densité de courant cathodique (J_{cath}) de 10 mA/cm² à 6 mA/cm², et une augmentation du temps anodique de 100 ms à 120 ms, puisque un temps cathodique de 50 ms est au minimum requis par la source d'alimentation utilisée dans ce travail. Les paramètres utilisés dans cette étude sont résumés dans le tableau 4.1–4.

Tableau 4.1–4 : Liste de paramètres utilisés pour la réduction du régime cathodique.

Echantillon	[HF] (%)	J_{an} (mA/cm ²)	J_{cath} (mA/cm ²)	t_{an} (ms)	t_{cath} (ms)	Durée (min)
P ₁₀	40	+10	–10	100	50	40
GeP 1	40	+ 10	<u>– 6</u>	100	50	40
GeP 2	40	+ 10	– 10	<u>120</u>	50	40

Les figures 4.1–10a et b présentent deux images MEB en vue sur la tranche de deux couches de GeP (GeP 1 et GeP 2) qui ont subi une réduction du régime cathodique en diminuant la densité J_{cath} jusqu'à 6 mA/cm² et en augmentant la durée anodique (t_{an}) jusqu'à 120 ms, respectivement. La figure 4.1–10a montre la formation de deux morphologies en fonction de l'épaisseur de la couche de GeP : une structure spongieuse suivie d'une structure colonnaire (désorientée de 6°). Cet effet a déjà été observé par Dupuy et al. et décrit dans l'état de l'art (section 1.1.2.1.1.2). Cette image MEB montre aussi une zone sombre à l'interface substrat / couche qui traduit un décollement de la couche de GeP au niveau du substrat (figure 4.1–10a). Ce décollement peut provenir du clivage l'échantillon avec une pointe de diamant pour la visualisation MEB en tranche. En revanche, dans le cas d'une augmentation de la durée anodique (t_{an}), un phénomène d'électropolissage a lieu sur le substrat de germanium, comme illustré dans la figure 4.1–10b. Cela peut provenir de l'application intense du régime anodique.

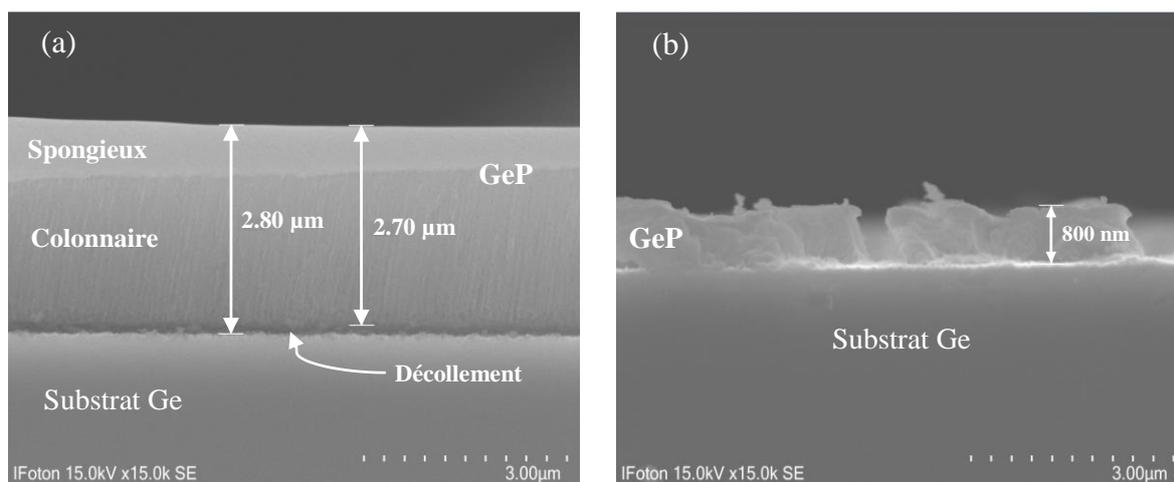


Figure 4.1–10 : Images MEB, vues en tranche, des deux monocouches poreuses développées avec différentes conditions de gravure : (a) GeP 1 et (b) GeP 2.

4.1.4.5. Indice de réfraction et porosité

Les résultats ci-dessus ont montré que la méthode FBEE utilisée dans ce travail a produit une seule couche de GeP relativement homogène d'épaisseur de 2.5 μm (P_{10}). Dans cette partie, une mesure de réflectance dans le domaine du PIR a été réalisée sur la surface de l'échantillon P_{10} afin de déterminer sa porosité ainsi que son indice de réfraction. La figure 4.1–11 illustre l'ajustement des spectres théorique et expérimental effectué pour l'échantillon P_{10} .

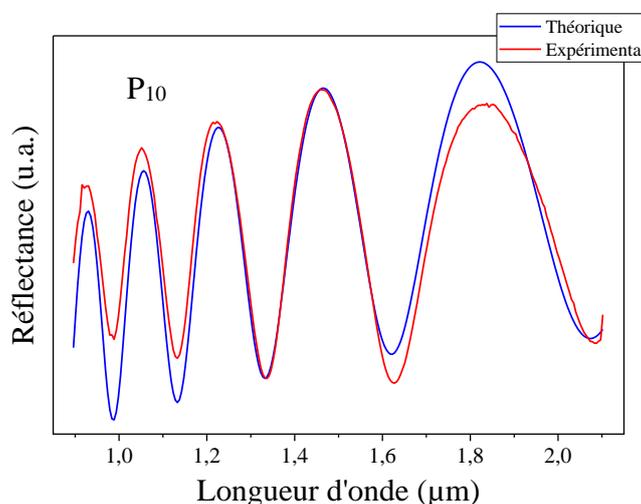


Figure 4.1–11 : Ajustement des spectres de réflectance théorique au spectre expérimental pour les échantillons P_{10} .

À partir du spectre d'ajustement et connaissant l'épaisseur ($\approx 2.5 \mu\text{m}$), la porosité et l'indice de réfraction de la couche de GeP (P_{10}) ont été déterminés. Les valeurs de la porosité et les indices de réfraction dans les deux domaines spectraux du PIR et du MIR sont reportées dans le tableau 4.1–5. La couche de GeP développée présente une porosité de 76 %.

Tableau 4.1–5 : Porosité et indices de réfraction de la couche de GeP (P_{10}) dans le PIR (à 1.55 μm) et le MIR (à 4.3 μm , et à 7.7 μm).

Echantillon	Porosité (%)	Indice ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$)	Indice ($\lambda = 4.3 \mu\text{m}$)	Indice ($\lambda = 7.7 \mu\text{m}$)
P_{10}	76	1.482	1.480	1.478

4.1.5. Conclusion pour les monocouches par CBEE et FBEE

En conclusion, la méthode FBEE utilisée dans ce travail a produit une couche de GeP homogène en épaisseur de 2.5 μm (P_{10}), mais cette couche a subi des contraintes mécaniques qui ont conduit à la fissuration de la couche de GeP développée. L'apparition de ces fissures rend ainsi très difficile la modulation de la porosité et, par conséquent, de l'indice de réfraction de la couche de GeP développée. En outre, l'utilisation d'une couche poreuse fissurée dans le domaine optique est défavorable, car les fissures peuvent entraîner une diffusion importante de la lumière incidente, ce qui complique l'utilisation de la méthode FBEE pour le développement de capteurs optiques intégrés en GeP. Cependant, dans ce travail, nous avons obtenu des monocouches poreuses homogènes ($P_{1.4}$ et P_2) réalisées par la méthode CBEE, avec des épaisseurs inférieures à 1 μm et ayant des indices de réfraction différents. Pour cette raison, dans la suite de ce travail, la méthode CBEE a été choisie pour tout d'abord faire l'étude théorique de la mise en œuvre d'un guide d'onde avec les couples d'indices correspondant à $P_{1.4}$ et P_2 . Puis, sachant la difficulté, à la fin de ces travaux, de réaliser des couches épaisses, nous avons également exploré la faisabilité de réaliser un miroir de Bragg qui utilise l'alternance de couches de différentes porosités mais de plus faibles épaisseurs. Néanmoins, les couches de GeP développées par les deux méthodes de gravure produisent une interface rugueuse entre la couche poreuse et le substrat. Cette rugosité devra être réduite pour obtenir des dispositifs photoniques de qualité optique.

4.2. Applications utilisant le germanium poreux

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, le développement d'un transducteur optique intégré en GeP est un sujet de recherche pour les applications de détection de molécules dans le MIR. Grâce à sa structure poreuse, il permet une détection volumique. Cependant, à partir des résultats des monocouches de GeP présentées ci-dessus, seule la méthode de CBEE sera choisie pour étudier expérimentalement le développement de structures multicouches.

Dans cette section, nous allons tout d'abord faire une étude théorique de la conception d'un guide d'onde fonctionnant dans le MIR à une longueur d'onde de 7.7 μm , pour laquelle ni le SiP dopé P+ pour des raisons de non transparence, ni le SiP en guide ridge n'a donné de résultats. Puis nous explorerons une autre structure optique de type miroir de Bragg, qui nécessite des couches de plus faibles épaisseurs, de l'ordre des centaines de nanomètres. Nous présenterons des études théoriques pour le développement d'un miroir de Bragg en GeP dans les régions spectrales du PIR et du MIR. Ensuite, un tout premier test expérimental pour le développement d'un miroir de Bragg en GeP à l'aide de la méthode CBEE sera effectué.

4.2.1. Etude théorique de la conception d'un guide ridge en GeP à 7.7 μm

Dans cette partie, nous étudierons la condition théorique pour obtenir un guide d'onde ridge en GeP développé à partir d'un substrat de germanium de type P⁺. En se basant sur les deux échantillons (P₂ et P_{1.4}) développés par la méthode de gravure CBEE (tableau 4.1–2), une cartographie a été simulée en utilisant le logiciel FIMMWAVE. Cette cartographie a été déterminée en calculant numériquement l'indice effectif d'un guide d'onde avec un indice de réfraction de la couche guidante de 1.854 et celui de la couche de confinement de 1.507. La figure 4.2–1 présente les zones de propagation modale de la lumière à la longueur d'onde de 7.7 μm en mode fondamental TE. Il convient de noter que cette cartographie ne tient compte que du facteur de confinement externe Γ de l'air (Γ_{air}). La figure 4.2–1b présente l'étendue du mode optique se propageant dans le guide d'onde ridge en GeP de 10 μm de largeur et de 1.8 μm de hauteur (épaisseur), pour la longueur d'onde de 7.7 μm , déterminée en utilisant le logiciel FIMMWAVE.

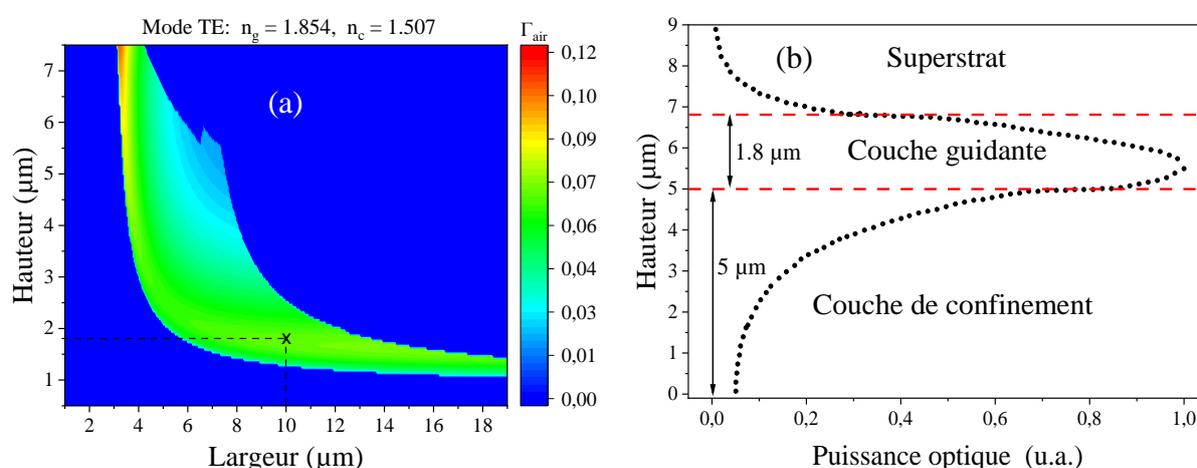


Figure 4.2–1 : Cartographie des zones de propagation modale à $\lambda = 7.7 \mu\text{m}$ en fonction de la dimension du guide d'onde ridge en GeP en mode TE ; (b) Étendue du mode optique se propageant dans le guide d'onde ridge en GeP d'intérêt.

Suite à cette étude théorique, la réalisation d'un guide d'onde plan ou ridge en GeP nécessite une couche guidante de l'ordre de 1.8 μm d'épaisseur. Or, les monocouches poreuses homogènes (P_{1.4} et P₂) développées dans ce travail par la méthode CBEE ont des épaisseurs inférieures à 1 μm , ce qui rend impossible le développement d'un guide d'onde ridge en GeP avec le couple de couches de GeP (P_{1.4} et P₂). De plus, pour des dimensions du guide d'onde ridge telles qu'une largeur de 10 μm et une épaisseur (hauteur) de 1.8 μm (trait noir pointillé sur la figure 4.2–1a), par exemple, l'épaisseur de la couche de confinement d'un guide d'onde ridge doit être supérieure à 5 μm pour que la puissance optique (mode à fuite) diminue et tende vers 0 dans la couche de confinement, afin d'avoir un meilleur confinement de la lumière propagé dans la couche guidante, comme le montre la figure 4.2–1b.

Cependant, la méthode de gravure CBEE peut être utilisée dans la fabrication de structures multicouches poreuses, telles que les miroirs de Bragg par exemple en GeP, qui se forment par l'alignement vertical régulier de l'alternance de deux couches de GeP ayant des indices de réfraction différents et des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nm.

4.2.2. Miroir de Bragg en GeP

Dans cette partie, nous détaillerons la méthode des études théoriques pour le développement d'un miroir de Bragg en GeP dans les régions spectrales du MIR et du PIR. Ensuite, les études expérimentales pour le développement d'un miroir de Bragg en GeP réalisé à l'aide de la méthode CBEE sera effectué.

4.2.2.1. Etude théorique

Rappelons qu'un miroir de Bragg en GeP est un système de multicouches optique formé par un empilement périodique d'un motif constitué de deux couches de GeP, A et B, et répété N fois. Ces couches A et B ont des indices de réfraction différents avec $n_A > n_B$, et des épaisseurs optiques identiques telles que $n_A \cdot e_A = n_B \cdot e_B$ avec, n_A et n_B les indices de réfraction, et e_A et e_B les épaisseurs des couches A et B respectivement (figure 4.2–2). Le miroir fabriqué à partir du GeP massif est sur un substrat de germanium donc l'indice sera noté n_s et le superstrat du miroir est l'air d'indice noté n_0 . Les épaisseurs (e_A , e_B) des monocouches de GeP (A et B), doivent vérifier l'équation 4.2–1.

$$e_A = \frac{\lambda_0}{4n_A} \quad \text{et} \quad e_B = \frac{\lambda_0}{4n_B} \quad \text{Équation 4.2–1}$$

Où λ_0 représente la longueur centrale du miroir, et n_A et n_B , les indices de réfraction des couches A et B respectivement.

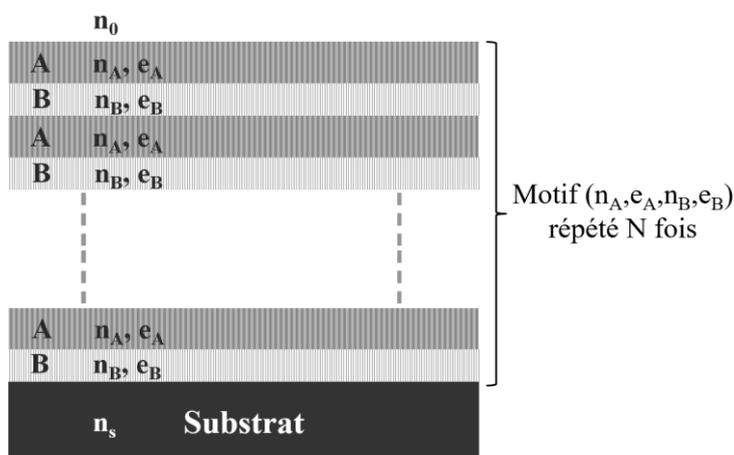


Figure 4.2–2 : Schéma d'un miroir de Bragg avec un motif constitué des couches de GeP (A et B) répété N fois.

Dans cette étude, le miroir de Bragg a été simulé en utilisant la méthode de la matrice de transfert, qui a été utilisée pour calculer le spectre de réflectance en fonction des paramètres physiques des couches poreuses (indice, épaisseur, et nombre de couches) [193]. Le motif constitué de la première couche A suivie de la couche B est répété N fois pour constituer le miroir de Bragg. La réflectance maximale (R_{max}) du spectre d'un miroir de Bragg peut être déterminée par la relation d'équation 4.2–2, reliant les indices de réfraction n_A et n_B , le nombre N.

$$R_{max} = \frac{\left[\frac{n_s}{n_0} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^{2N} - 1 \right]^2}{\left[\frac{n_s}{n_0} \left(\frac{n_A}{n_B} \right)^{2N} + 1 \right]^2} \quad \text{Équation 4.2-2}$$

Où n_s et n_0 sont les indices de réfraction du substrat de germanium et de l'air, respectivement. N représente le nombre de bicouches (motif) ayant des indices de réfraction (n_A , n_B). Dans cette étude, le miroir de Bragg en GeP a été simulé dans le PIR et le MIR en utilisant la porosité et l'indice de réfraction des deux monocouches de GeP : P_2 et $P_{1,4}$ (tableau 4.1-2).

Dans le but de déterminer le meilleur compromis entre l'obtention d'une réflectance maximale élevée et un faible nombre de couches de GeP, une valeur de R_{max} égale à 80 % peut être adoptée. Cette valeur permet d'obtenir une valeur de N égale à 4, selon la relation de l'équation 4.2-2. Dans ce qui suit, un miroir de Bragg pour le MIR et pour le PIR sera étudié théoriquement. Les longueurs d'onde centrales étudiées seront pour le MIR à 4.3 μm et à 1.55 μm pour le PIR.

a) Miroir de Bragg pour le MIR

La simulation d'un miroir de Bragg a été effectuée tout d'abord pour le domaine spectral du MIR, pour une longueur d'onde de fonctionnement de 4.3 μm en utilisant les indices de réfraction à cette longueur d'onde, déterminées précédemment par l'étude des monocouches de GeP nommées P_2 et $P_{1,4}$. Les épaisseurs théoriques des couches de GeP ont été déterminées selon l'équation 4.2-1, avec $\lambda_0 = 4.3 \mu\text{m}$. Le tableau 4.2-1, présente la porosité, l'indice de réfraction et les épaisseurs théoriques du miroir de Bragg pour le MIR, fonctionnant autour de la longueur d'onde de 4.3 μm .

Tableau 4.2-1: Porosité, indice de réfraction dans le MIR et épaisseurs théoriques pour un miroir de Bragg développé à partir des échantillons P_2 et $P_{1,4}$.

Couches	Porosité (%)	Indice ($\lambda = 4.3 \mu\text{m}$)	Épaisseur théorique (nm)
A (P_2)	65	1.859	580
B ($P_{1,4}$)	75	1.510	710

La figure 4.2-3a présente un schéma d'un miroir de Bragg en GeP. La figure 4.2-3b présente le spectre théorique du miroir de Bragg simulé en GeP dans le MIR, sur une gamme de longueur d'onde qui s'étend de 1 à 8 μm . Ce miroir de Bragg est simulé avec l'alternance d'un motif, répété 4 fois, constitué de deux couches poreuses d'indices de réfraction $n_2 = 1.859$ et $n_{1,4} = 1.510$ à la longueur d'onde de 4.3 μm , avec des épaisseurs théoriques e_2 et $e_{1,4}$ respectivement égales à 580 nm et 710 nm. Le spectre de réflectance dans le MIR (Figure 4.2-3b) montre que la bande de réflectance maximale est bien de l'ordre de 80 % et est bien centrée autour de la longueur d'onde de Bragg de 4.3 μm .

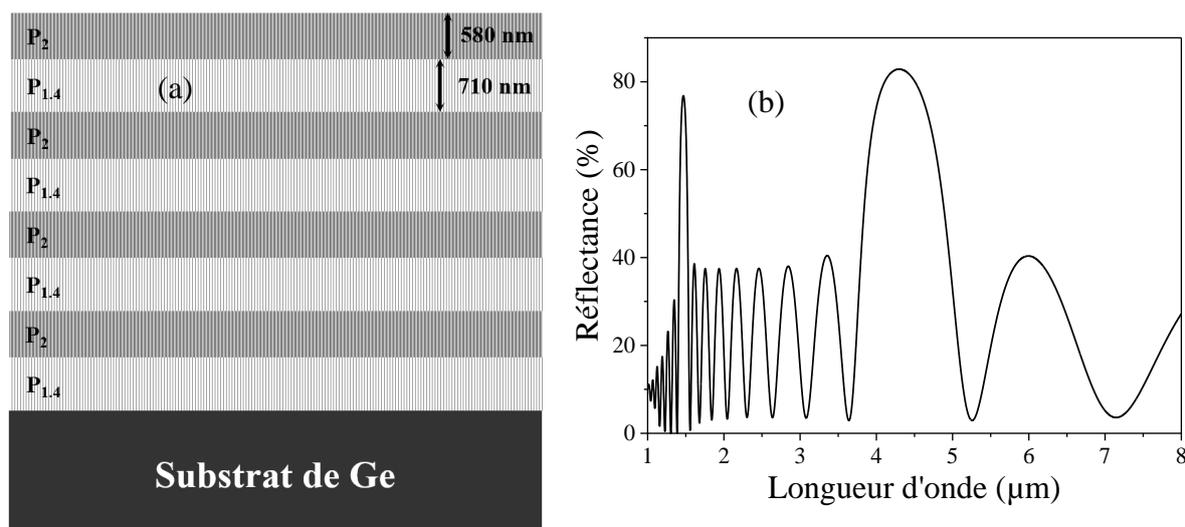


Figure 4.2–3 : (a) Schéma d'un miroir de Bragg en GeP avec un motif constitué des couches ($P_2 - P_{1.4}$) répété 4 fois ($N = 4$) ; (b) Spectre de réflectance théorique d'un miroir de Bragg en GeP dans la région spectrale du MIR autour de la longueur d'onde de $4.3 \mu\text{m}$.

L'épaisseur totale estimée de ce miroir dans le MIR, avec une alternance du motif de $N = 4$, est d'environ $5.16 \mu\text{m}$ ($(580 \text{ nm} + 710 \text{ nm}) \times 4 = 5160 \text{ nm}$). En prenant en compte les vitesses de gravure déterminées expérimentalement précédemment sur les monocouches P_2 et $P_{1.4}$, la durée calculée pour le développement de ce miroir de Bragg est de 356 minutes, soit d'environ 6 heures, ce qui est très ambitieux et peut conduire au phénomène d'électropolissage. Ainsi, on évitera les longs temps de gravure électrochimique, qui peuvent conduire au phénomène d'électropolissage totale des couches, dans la suite du travail, nous avons décidé d'orienter l'étude du développement d'un miroir de Bragg en GeP dans le PIR, à $1.55 \mu\text{m}$ car il nécessitera un temps d'élaboration de l'ordre de trois fois moins élevé que pour $4.3 \mu\text{m}$.

b) Miroir de Bragg pour le PIR

Le miroir de Bragg pour le PIR fonctionnant autour de la longueur d'onde de $1.55 \mu\text{m}$ a été simulé en utilisant l'indice de réfraction des monocouches de GeP, nommées P_2 et $P_{1.4}$ déterminées précédemment dans le PIR. Les épaisseurs théoriques des couches de GeP ont été déterminées selon l'équation 4.2–1, avec $\lambda_0 = 1.55 \mu\text{m}$. Le tableau 4.2–2 reporte les valeurs de la porosité, de l'indice de réfraction et de l'épaisseur théorique pour les couches A correspondant à la porosité P_2 et B correspondant à la porosité $P_{1.4}$, constituant le motif qui sera répété 4 fois pour constituer le miroir de Bragg.

Tableau 4.2–2: Porosité, indice de réfraction dans le PIR et épaisseurs théoriques pour un miroir de Bragg développé à partir des échantillons P_2 et $P_{1.4}$.

Couches	Porosité (%)	Indice ($\lambda = 1.55 \mu\text{m}$)	Epaisseur théorique (nm)
A (P_2)	65	1.863	210
B ($P_{1.4}$)	75	1.512	255

La figure 4.2–4a présente un schéma d’un miroir de Bragg en GeP. La figure 4.2–4b reporte le spectre théorique correspondant de ce miroir de Bragg centré autour de la longueur d’onde de 1.55 μm , et simulé, avec un motif, répété 4 fois, constitué de deux couches poreuses d’indices de réfraction $n_2 = 1.863$ et $n_{1,4} = 1.512$ à la longueur d’onde de 1.55 μm , avec des épaisseurs théoriques e_2 et $e_{1,4}$ respectivement égales à 210 nm et 255 nm. Le spectre de réflectance correspondant montre qu’une bande de réflectance maximale de l’ordre de 80 % est bien obtenue et est centrée autour de la longueur d’onde de Bragg de 1.55 μm .

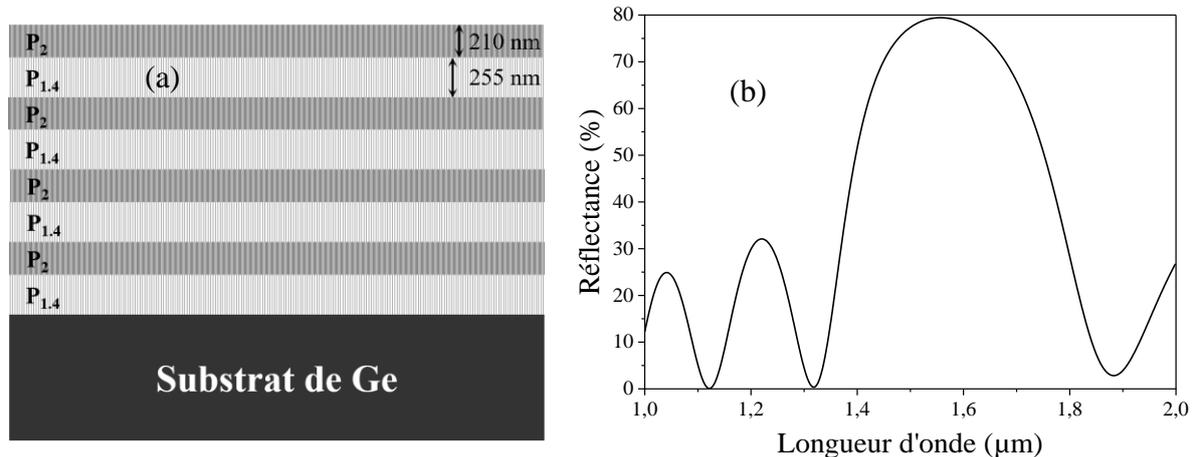


Figure 4.2–4 : (a) Schéma d’un miroir de Bragg en GeP simulé avec un motif (P₂ – P_{1,4}) répété 4 fois ; (b) Spectre de réflectance théorique d’un miroir de Bragg en GeP dans la région spectrale du PIR autour de la longueur d’onde de 1.55 μm .

L’épaisseur totale estimée de ce miroir dans le PIR, avec une alternance du motif de $N = 4$, est d’environ 1.86 μm ($(210 \text{ nm} + 255 \text{ nm}) \times 4 = 1860 \text{ nm}$). Le temps de conception estimé à partir des vitesses de gravure déterminées expérimentalement précédemment sur les monocouches P₂ et P_{1,4} est de 2 heures, ce qui reste envisageable pratiquement. Dans la suite nous présentons l’étude expérimentale de ce miroir de Bragg dans le PIR pour un fonctionnement avec une longueur d’onde de 1.55 μm .

4.2.2.2. Etude expérimentale

Le développement d’un miroir de Bragg en GeP pour le PIR par la méthode CBEE a été réalisé en appliquant successivement deux densités de courant différentes ($J_{2,\text{an}} = J_{2,\text{cath}}$ et $J_{1,4,\text{an}} = J_{1,4,\text{cath}}$) sur la même surface du substrat de germanium, et ce processus est répété 4 fois (section 2.2.2). Les figures 4.2–5a et b illustrent respectivement des images MEB, vues en tranche, et de surface du miroir de Bragg en GeP développé dans ce travail.

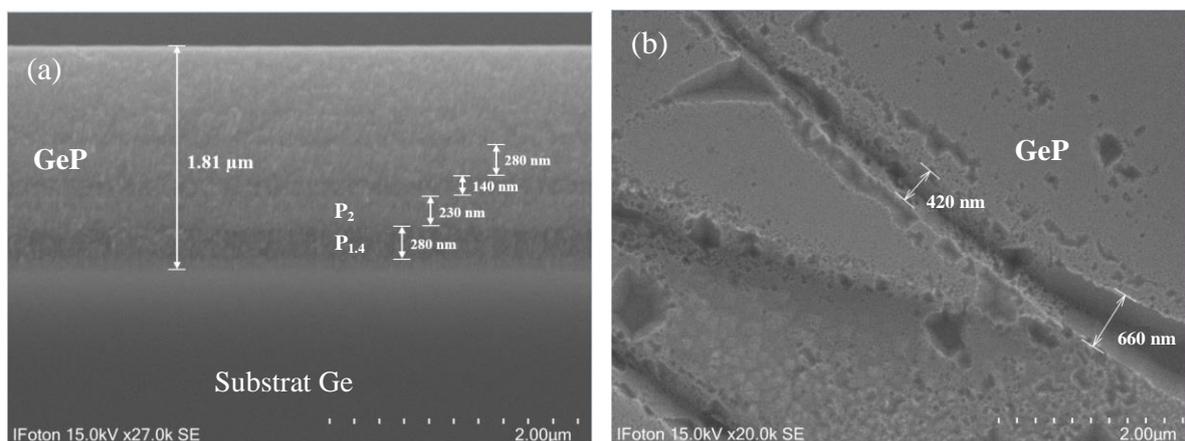


Figure 4.2–5 : Images MEB : (a) vue en tranche et (b) vue de surface du miroir de Bragg fabriqué pour le PIR.

L'image MEB en coupe transversale (figure 4.2–5a) montre la formation d'une structure multicouche de GeP mais l'image n'est pas très contrastée et il est difficile de distinguer clairement l'alternance de bicouches A et B sur toute la tranche. Toutefois, l'épaisseur totale du miroir dans la zone observée n'est que légèrement inférieure à celle attendue (1.81 μm au lieu de 1.86 μm). Ce problème d'identification des couches peut être renforcé par un effet de clivage. Près de l'interface entre le substrat et le miroir, on peut deviner deux couches de contrastes différents, la plus sombre correspondant à la porosité la plus élevée ($P_{1.4} = 75\%$) et la plus claire, à la porosité la moins élevée ($P_2 = 65\%$). Les épaisseurs sont de l'ordre de 280 nm pour $e_{1.4}$ et de 230 nm pour e_2 , ce qui donnerait une épaisseur totale de l'ordre de 2.0 μm , donc supérieure à celle mesurée (1.81 μm), ce qui montre bien que les couches ne sont pas homogènes en épaisseur, et certainement en porosité.

Par ailleurs, l'image MEB en vue de surface (figure 4.2–5b) et prise à assez fort grandissement révèle l'apparition du phénomène d'électropolissage partiel avec destruction de la structure sur certaines zones de la surface de l'échantillon, qui n'étaient pas visibles à l'œil nu. Le profil d'épaisseur mesurée en différents endroits de le long de l'échantillon clivé, (Figure 4.2–6) montre en effet une très grande inhomogénéité en épaisseur. L'épaisseur maximale de 1.81 μm et proche de celle attendue (1.86 μm) n'est observée que sur une très petite zone.

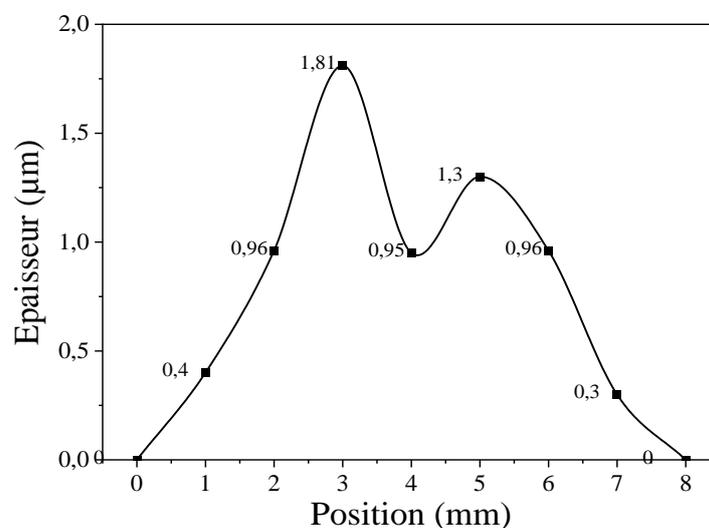


Figure 4.2–6 : Profil d'épaisseur du miroir de Bragg fabriqué pour le PIR.

Ensuite, une caractérisation optique à l'aide de la spectroscopie PIR a été effectuée sur la surface du miroir de Bragg en GeP autour de la zone de position de 2 à 6 mm (figure 4.2–6). La figure 4.2–7 reporte la réflectance expérimentale mesurée dans cette zone et démontre la formation d'un miroir de Bragg centré autour de 1.8 μm et avec réflectance maximale de l'ordre de 50 %. L'obtention de ce spectre est très localisée sur la surface de l'échantillon, ce qui s'explique par la très grande inhomogénéité de la structure. Une autre mesure de réflectance sur ce même échantillon a été effectuée et n'a plus montré l'allure d'un miroir de Bragg, ce qui s'expliquerait par une instabilité de la structure dans le temps.

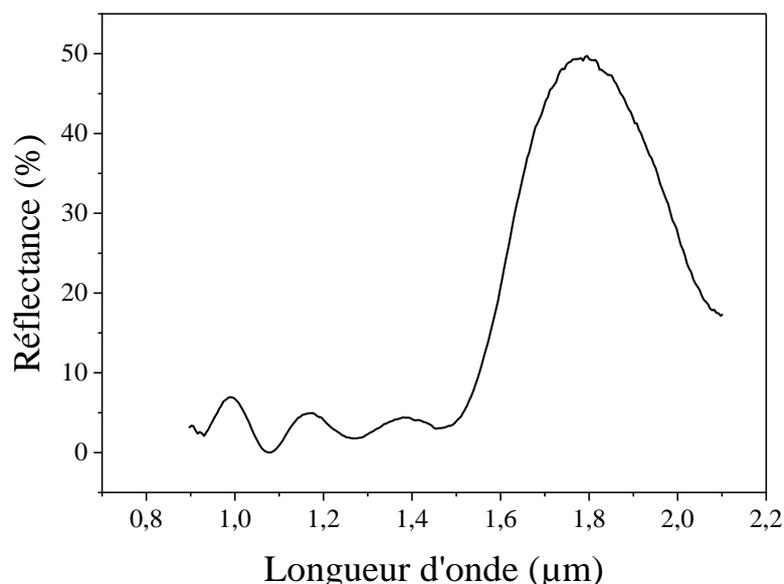


Figure 4.2–7 : Spectre de réflectance expérimental d'un miroir de Bragg en GeP fonctionnant dans le PIR.

Ces résultats montrent que le développement d'un miroir de Bragg en GeP par la méthode de gravure électrochimique bipolaire (BEE) dans les conditions utilisées reste à ce stade très compliquée en raison du phénomène d'électropolissage partiel qui se produit sur la surface de l'échantillon pendant la gravure. De plus, la structure semblerait instable dans le temps car il n'a pas été possible de reproduire le spectre de la figure 4.2–7 quelques jours après sur ce même échantillon.

4.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la formation du GeP par les méthodes de gravure électrochimique bipolaire (BEE) dans le but de concevoir une structure guidante en GeP pouvant fonctionner dans le MIR jusqu'à la longueur d'onde de 14 μm , pour les applications de détection de molécules.

Tout d'abord, les paramètres de gravure électrochimique utilisés pendant la thèse pour la production des couches de GeP ont été présentés, en montrant la nécessité d'ajouter un revêtement d'or sur la face arrière du substrat de Ge. Dans un premier temps, nous avons étudié le développement des monocouches de GeP par la méthode de gravure conventionnelle (CBEE). L'effet des paramètres de gravure sur la

formation de la couche de GeP, tels que la concentration d'HF dans l'électrolyte, l'effet des temps de commutation (t_{an} et t_{cath}), les densités de courant appliquées et aussi la durée totale de gravure ont été étudiés. Les résultats obtenus montrent la formation de deux monocouches de GeP ($P_{1.4}$ et P_2) avec une épaisseur inférieure à 1 μm et homogène en épaisseur, qui ont été réalisées respectivement avec des densités de courant de 1.4 mA/cm^2 et 2 mA/cm^2 , une concentration d'HF dans l'électrolyte de 48 %, une durée cathodique ($t_{cath} = 2$ s) deux fois supérieure à celle anodique ($t_{an} = 1$ s) avec une durée totale de gravure qui doit être limitée à une heure. Ensuite, la porosité et l'indice de réfraction des monocouches de GeP homogènes en épaisseur ont été déterminés en utilisant le modèle de Bruggeman. Les résultats indiquent que la porosité de la couche de GeP diminue avec l'augmentation des densités de courant, par conséquent, l'indice de réfraction augmente en fonction de celles-ci.

Dans le deuxième temps, nous avons étudié le développement des monocouches de GeP par la méthode de gravure rapide (FBEE). Les effets des paramètres de gravure tels que la densité de courant, la durée totale de gravure et la réduction du régime cathodique sur la formation des monocouches de GeP ont été étudiés. Les résultats ont montré la formation d'une couche de GeP homogène en épaisseur d'environ 2.5 μm , pour une seule condition étudiée ($[\text{HF}] = 40$ %, $J_{an} = J_{cath} = \pm 10$ mA/cm^2 , $t_{an} = 100$ ms, $t_{cath} = 50$ ms et une durée totale de 40 minutes) avec cependant l'apparition de fissures sur la surface. Ces fissures peuvent provenir des contraintes mécaniques provoquées par le dégagement des bulles d'hydrogène durant le processus de gravure. La présence de fissures sur la surface de l'échantillon rend très difficile la modulation de la porosité et, par conséquent, de l'indice de réfraction des couches de GeP. De plus, l'utilisation d'une couche poreuse fissurée dans le domaine optique est défavorable, car les fissures peuvent entraîner une diffusion importante de la lumière incidente, ce qui complique l'utilisation de la méthode FBEE pour le développement de capteurs optiques intégrés en GeP.

À partir des résultats des monocouches de GeP présentés ci-dessus, la méthode de CBEE a été choisie pour étudier théoriquement la faisabilité de structures multicouches, de type guide d'onde, tout d'abord dans le MIR pour une longueur d'onde de 7.7 μm . Selon la cartographie obtenue, la réalisation expérimentale d'un guide d'onde en GeP (plan ou ridge) nécessite une couche guidante d'une épaisseur de l'ordre de 1.5 μm et une couche de confinement d'au moins 5 μm d'épaisseur. Or, les monocouches de GeP homogènes ($P_{1.4}$ et P_2) développées dans le cadre de cette thèse par la méthode CBEE ont des épaisseurs inférieures à un micron. Par conséquent, la réalisation expérimentale d'un guide d'onde dans l'état actuel de l'avancement des travaux de cette thèse n'est pas possible.

Puis nous avons alors abordé l'élaboration d'une autre structure multicouche de type miroir de Bragg, qui nécessite des couches de plus faibles épaisseurs, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Le développement d'un miroir de Bragg en GeP dans le MIR, en utilisant les deux monocouches P_2 et $P_{1.4}$ de GeP, réalisées par la méthode CBEE, a tout d'abord été envisagé théoriquement. Cependant, la réalisation pratique du miroir nécessitant une durée trop élevée dans le MIR, nous avons orienté l'étude théorique du développement du miroir dans le PIR, autour de 1.55 μm afin de diminuer le temps de fabrication. Puis, un tout premier test expérimental de fabrication d'un miroir de Bragg en GeP à cette longueur d'onde a été effectué. Les résultats obtenus ont bien montré la formation d'une structure multicouches de GeP mais non périodique et très inhomogène en épaisseur. Cependant, la méthode de gravure électrochimique bipolaire utilisée dans ce travail, a montré la difficulté de produire des couches de GeP homogènes et épaisses. En effet, dans notre projet de recherche, l'étude du développement du GeP a pris environ un an mais aurait nécessité des études supplémentaires pour permettre de développer un transducteur en GeP. Ce sont par exemple des études sur l'électrolyte, l'effet des densités de courant (J_{an} et J_{cath}), des temps de commutation anodique (t_{an}) et

cathodique (t_{cath}) sur la formation des couches de GeP, ou encore, des études d'optimisation du contact électrique, qui peut être amélioré par le dopage de la surface arrière de l'échantillon par implantation ionique et du choix des caractéristiques des substrats de Ge. Ces différents paramètres peuvent être étudiés dans le cadre de la prochaine étape du projet, afin d'obtenir des couches de GeP épaisses et homogènes, pour être utilisées dans le développement de transducteurs optiques intégrés en GeP.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ce travail de thèse visait à poursuivre un projet de recherche de notre équipe à l'Institut FOTON, dont l'objectif est le développement de capteurs optiques intégrés à base de matériaux poreux. Des travaux antérieurs de l'équipe ont contribué à la fabrication de transducteurs optiques intégrés en silicium poreux (SiP) pour la détection de molécules dans le proche infrarouge (PIR). Dans le cadre de cette thèse, le travail s'est focalisé sur l'extension de la gamme spectrale de détection dans le moyen infrarouge (MIR), gamme dans laquelle la plupart des molécules polluantes présentes dans l'eau, l'air et l'environnement ont une bande d'absorption. Dans notre projet, nous nous sommes intéressés à la conception de transducteurs optiques tels que des guides d'onde intégrés à base de matériaux poreux car leur structure poreuse permet aux molécules à détecter de s'infiltrer dans les pores et d'optimiser ainsi l'interaction lumière-matière par rapport à l'utilisation de matériaux massifs. Cette détection volumique permet d'exalter la sensibilité d'un capteur optique intégré et offre la possibilité de détecter une très faible quantité de molécules.

Pendant la thèse, deux matériaux transparents dans le MIR ont été étudiés pour le développement de guides d'onde intégrés : le silicium poreux (SiP) et le germanium poreux (GeP). Le silicium peut être utilisé jusqu'à la longueur d'onde de 8 μm tandis que le germanium quant à lui permet d'étendre la plage de détection jusqu'à la longueur d'onde de 14 μm . Ce travail de la thèse était structuré autour de quatre axes principaux :

- Le développement et la caractérisation de guides d'onde optiques en SiP développés à partir de substrats de silicium faiblement ou fortement dopés ;
- L'étude de l'effet des traitements thermiques sur les propriétés optiques d'un guide d'onde ridge en SiP dans le MIR ;
- Un test de transduction pour la détection de dioxyde de carbone (CO_2) gazeux à 4.3 μm à l'aide d'une plateforme SiP ;
- L'étude exploratoire du développement des couches de GeP homogènes en épaisseur pour la fabrication de transducteurs optiques tels que des guides d'onde ou miroir de Bragg.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté une bibliographie concernant le SiP et le GeP, produits respectivement par anodisation électrochimique et gravure électrochimique bipolaire. Nous avons montré la capacité de contrôler la porosité et l'épaisseur des couches de SiP ou de GeP avec ces techniques, expliquant notre choix technique pour ce travail. Ensuite, nous avons décrit les différentes structures, types et fonctionnements des capteurs optiques intégrés à base de matériaux transparents dans le MIR, en distinguant les deux modes de détection par onde évanescente (matériaux massifs) ou en volume (matériaux poreux). Nous avons également présenté la bibliographie mettant en évidence l'augmentation des performances des capteurs optiques intégrés grâce à la structure poreuse, qui offre une grande surface d'interaction entre la lumière et les molécules cibles.

Les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation de matériaux poreux, soit de SiP, soit de GeP, ont été présentées dans le deuxième chapitre. Nous avons décrit le principe de développement de multicouches poreuses pour la fabrication de guides d'onde plans ou de structures

de type miroir de Bragg. Nous avons également détaillé les conditions expérimentales pour étudier l'effet d'oxydation du SiP dans le MIR. Puis, la méthode de détermination de la porosité et de l'indice de réfraction des couches poreuses en utilisant le modèle de Bruggeman, appliquée au cas du SiP avant et après traitement thermique, ainsi qu'au GeP, a été détaillée. Ensuite, les conceptions théoriques et réalisations expérimentales d'un guide d'onde optique ridge en matériaux poreux ont été présentées. La partie théorique a été effectuée par des simulations des structures guidantes en utilisant le programme FIMMWAVE, et la partie expérimentale a été réalisée par anodisation électrochimique suivie du processus de photolithographie, respectivement dans la salle de chimie et les salles blanches de la plateforme technologique CCLO de l'Institut FOTON. Enfin, nous avons présenté le banc optique MIR et la méthode de « cutback » utilisés pour les caractérisations optiques dans le MIR.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté le travail expérimental portant sur l'élaboration du silicium poreux. Deux substrats de silicium de type P ont été utilisés : faiblement et fortement dopés. Dans un premier temps, nous avons étudié le développement du SiP par anodisation électrochimique à partir d'un substrat de silicium faiblement dopé. Les caractérisations structurales (MEB, vues en tranche) ont montré que ce type de substrat offre une couche de SiP avec une morphologie nanoporeuse et interconnectée. Ensuite, en utilisant le modèle de Bruggeman, nous avons déterminé la porosité et l'indice de réfraction des couches de SiP développées. Nous avons trouvé que la porosité varie peu avec la densité de courant anodique, mais fortement avec la concentration d'HF dans l'électrolyte.

Suite à ces résultats, un guide plan en SiP a été réalisé en modifiant successivement deux concentrations d'HF dans l'électrolyte, avec une épaisseur de la couche guidante et de confinement respectivement de 2.7 μm et de 6 μm , dimensions préalablement choisies à partir des résultats de simulation. Ensuite, des caractérisations optiques ont été effectuées sur le guide plan en SiP développé, montrant une propagation de la lumière dans le PIR à 1.55 μm , mais aucune propagation dans le MIR (à 7.7 μm) n'a été observée. Cela est probablement dû au fait que l'instrumentation (détecteur optique) est plus sensible dans le PIR que dans le MIR, car la technologie des détecteurs dans le PIR est généralement plus avancée. De plus, la difficulté à obtenir un profil d'épaisseur homogène pour une couche de SiP développée à partir de ce type de silicium, ainsi que la formation de fortes rugosités (estimée à environ 200 nm) à l'interface entre la couche de SiP et le substrat de silicium, peut augmenter les pertes optiques, compliquant ainsi la détection de la lumière se propageant dans le MIR dans le guide d'onde d'intérêt.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le développement du SiP à partir d'un substrat de silicium fortement dopé. Nous avons étudié les propriétés optiques et structurales des monocouches de SiP à différentes températures d'oxydation : pré-oxydée à 300 °C, partiellement oxydée à 600 °C et complètement oxydée à 900 °C. Les résultats ont montré une diminution de la transparence des monocouches de SiP de la longueur d'onde de 8 μm à environ 5 μm dans le MIR avec l'augmentation de la température d'oxydation. La porosité et l'indice de réfraction diminuent également avec l'oxydation, en raison de l'expansion volumique des cristallites de silicium. Ainsi, les indices de réfraction diminuent également en raison de la transformation du silicium en silice, sachant que l'indice de réfraction de la silice est plus faible que celui du silicium.

Par la suite, un guide d'onde ridge en SiP a été fabriqué, avec une dimension de la couche guidante d'épaisseur de 2.3 μm et de largeur de 6 μm , dimensions préalablement déterminées au moyen de simulation. Ce guide peut transmettre la lumière dans le MIR autour de 4.3 μm avec des pertes optiques d'environ 10 dB/cm. Puis, une étude d'oxydation a été effectuée sur le guide d'onde d'intérêt, dans le but de stabiliser la structure poreuse du silicium et ainsi trouver le taux d'oxydation optimal qui permettra à la lumière incidente de se propager dans le guide d'onde ridge en SiP. Les résultats ont montré une forte augmentation des pertes optiques de 10 dB/cm jusqu'à environ 60 dB/cm après une

oxydation partielle à 600 °C, à cause de l'absorption de la silice dans le MIR. De plus, aucune propagation dans le MIR n'a été observée après oxydation complète à 900 °C, car la silice absorbe toute la lumière propagée.

Enfin, un test de transduction pour la détection de CO₂ gazeux autour de la longueur d'onde de 4.3 μm a été réalisé, en utilisant le guide d'onde ridge en SiP non oxydé, afin d'éviter des pertes optiques élevées dues à la formation de silice sur la surface interne du SiP après le traitement thermique. Cette étude a été réalisée à l'aide d'une cellule en PDMS et du banc optique MIR. Les résultats ont montré que le guide d'onde ridge de SiP développé dans ce travail permettait de détecter une faible concentration de CO₂ de 0.497 %vol (5000 ppm) avec une limite de détection LD de 1070 ppm, inférieure à celle de la littérature.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié le développement du GeP par gravure électrochimique bipolaire (BEE) à partir d'un substrat de germanium fortement dopé, en utilisant deux techniques : conventionnelle (CBEE) et rapide (FBEE). La technique CBEE a permis la production de deux monocouches de GeP homogènes en épaisseur, avec une épaisseur inférieure à 1 μm. La porosité et l'indice de réfraction des monocouches de GeP développées ont été ensuite déterminés à l'aide du modèle de Bruggeman, montrant la diminution de la porosité de la couche de GeP avec l'augmentation des densités de courant, et par conséquent, l'augmentation de l'indice de réfraction en fonction de celles-ci. Suite à ces résultats, nous avons décidé d'utiliser la technique FBEE pour développer des couches de GeP épaisses, afin de réaliser une structure guidante optique en GeP, qui nécessite des couches poreuses épaisses de quelques micromètres, allant jusqu'à 5 μm d'épaisseur. Pour ces raisons, dans la suite du travail, nous avons étudié le développement de monocouches de GeP par la technique FBEE. Cette technique de gravure a montré la possibilité d'obtenir une couche de GeP homogène d'environ 2.5 μm d'épaisseur avec une morphologie colonnaire. Cependant, l'observation au MEB de la surface a montré l'apparition de fissures sur la surface de la couche de GeP d'intérêt. Ces fissures sont probablement dues aux contraintes mécaniques provoquées par le dégagement de bulles d'hydrogène durant le processus. Ces fissures rendent difficiles la modulation de la porosité et, par conséquent, la modulation de l'indice de réfraction de la couche de GeP. De plus, l'utilisation d'une couche poreuse fissurée dans le domaine optique est problématique, car les fissures entraînent une diffusion importante de la lumière incidente, compliquant ainsi l'utilisation de la méthode FBEE pour le développement de capteurs optiques intégrés en GeP.

Suite à ces résultats précédents, nous n'avons pas pu développer un guide d'onde ridge en GeP, puisque la réalisation d'un tel guide nécessite des couches poreuses de quelques micromètres d'épaisseur. Cependant, nous avons ensuite utilisé la méthode CBEE pour envisager la fabrication de structures multicouches poreuses, telles que les miroirs de Bragg en GeP, qui se forment par l'alignement vertical régulier de deux couches de GeP ayant des indices de réfraction différents et des épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nm. Avant la réalisation expérimentale d'un miroir de Bragg en GeP, des études théoriques ont été réalisées sur le développement d'un miroir de Bragg. Cette étude était basée sur les indices de réfraction de deux monocouches de GeP obtenues par la technique CBEE. Après la fabrication des couches de GeP, l'observation au MEB, en tranche et de la surface du miroir d'intérêt a montré la formation d'une structure multicouches de GeP non périodique ainsi que l'apparition de la destruction de la structure poreuse le long de la surface de l'échantillon. Cependant, la méthode de gravure électrochimique bipolaire utilisée dans ce travail a révélé des difficultés à produire des couches de GeP homogènes et épaisses. En effet, dans notre projet de recherche, l'étude du développement du GeP a pris environ un an, mais aurait nécessité bien plus de temps pour mener des études plus approfondies afin de fabriquer un transducteur optique intégrée en GeP.

Perspectives

Ce travail laisse plusieurs pistes à explorer afin d'améliorer les performances des capteurs optiques intégrés à base de matériaux poreux, fonctionnant dans le MIR pour des applications de détection des molécules polluantes. Tout d'abord, la propagation de la lumière dans le MIR autour de la longueur d'onde de $7.7 \mu\text{m}$ dans le guide d'onde en SiP à partir de silicium faiblement dopé peut être optimisée en réduisant la rugosité et en améliorant le profil d'épaisseur de l'interface entre la couche guidante et la couche de confinement. La rugosité peut être minimisée par le développement de couches poreuses à basse température, tandis que le profil d'épaisseur peut être amélioré par le dopage de la surface arrière de l'échantillon via l'implantation ionique, ce qui augmente la concentration de porteurs de charges dans le substrat de silicium.

Concernant le guide d'onde développé à partir de silicium fortement dopé, il serait intéressant de fonctionnaliser et d'encapsuler les structures guidantes en SiP avec un gaz neutre pour éviter les fortes pertes optiques dans le MIR provenant respectivement de l'humidité, les contaminations de l'air et de la formation de silice. En effet, une réduction des pertes optiques permettrait d'améliorer la performance d'un capteur en augmentant la sensibilité et en réduisant la limite de détection. De plus, la performance d'un capteur à base de guide d'onde intégré pourra encore être améliorée en les utilisant dans d'autres structures telles que les micro-résonateurs circulaires, comme indiqué dans l'état de l'art.

Ensuite, pour étendre la plage de détection des molécules jusqu'à une longueur d'onde de $14 \mu\text{m}$, il est nécessaire d'optimiser le développement des monocouches de GeP afin d'obtenir des épaisseurs allant jusqu'à $5 \mu\text{m}$. Cela permettrait de développer des transducteurs optiques intégrés en GeP. D'abord, le choix de la résistivité du substrat de germanium est un paramètre essentiel pour le développement d'une couche de GeP épaisse. Il a déjà été démontré que l'épaisseur de la couche de GeP dépend fortement de la résistivité du substrat de germanium utilisé [194], montrant qu'une couche de GeP développée à partir d'un substrat de germanium fortement dopé, avec une résistivité de l'ordre de $12 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, peut avoir la plus grande épaisseur. Sachant que l'épaisseur dépend également de la durée de gravure et de la densité de courant appliquées. Les études dans ce travail sur le GeP ont également montré l'importance du contact électrique entre le substrat de Ge et l'électrode. Ce contact peut être amélioré en dopant la surface arrière de l'échantillon par implantation ionique, comme c'est le cas pour le silicium, et en maintenant l'électrode polie pour éviter les oxydations et les contaminations provenant de l'humidité et de l'électrolyte lors des expériences. De plus, pour réduire le dégagement de bulles d'hydrogène durant la gravure, une nouvelle méthode de gravure qui a été démontrée au cours des dernières années pourrait être testée [80]. Cette méthode consiste à mettre les densités de courant à zéro pendant une durée définie, après chaque régime anodique et cathodique, pour laisser le temps aux bulles d' H_2 de se libérer et, par conséquent, éviter les contraintes mécaniques qui pourraient détruire les pores de germanium déjà formés. De plus, il serait intéressant de fonctionnaliser la surface interne du GeP et des faire des études de vieillissement du GeP afin de stabiliser sa structure poreuse.

Néanmoins, la perspective de réalisation d'un guide d'onde optique en GeP fonctionnant dans le MIR jusqu'à la longueur d'onde de $14 \mu\text{m}$ permettra d'améliorer l'efficacité de nouvelles générations de capteurs optiques intégrés. Ces capteurs seront capables de détecter des molécules polluantes dans la gamme spectrale allant de la longueur d'onde de $8 \mu\text{m}$ jusqu'à $14 \mu\text{m}$, telles que l'hexafluorure de soufre (SF_6), l'ammoniac (NH_3) et l'acétylène (C_2H_2), par exemple.

Références

- [1] S. R. Weiskopf *et al.*, « Climate change effects on biodiversity, ecosystems, ecosystem services, and natural resource management in the United States », *Science of The Total Environment*, vol. 733, p. 137782, sept. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.137782.
- [2] Emily Greenfield, « Effets du dioxyde de carbone sur l'environnement ». Sigma Earth, 25 mars 2024.
- [3] DAYLIGHT-SOLUTIONS, « Région du MIR. Représentation graphique de la localisation dans le MIR des molécules d'intérêt avec des forts absorptions ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.daylightsolutions.com/technology/qcl_technology.htm.
- [4] 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.
- [5] T. Schädle, B. Pejčić, et B. Mizaikoff, « Monitoring dissolved carbon dioxide and methane in brine environments at high pressure using IR-ATR spectroscopy », *Anal. Methods*, vol. 8, n° 4, p. 756-762, 2016, doi: 10.1039/C5AY02744F.
- [6] A. B. Seddon, « Mid-infrared (MIR) photonics: MIR passive and active fiber optics chemical and biomedical, sensing and imaging », présenté à SPIE Security + Defence, K. L. Lewis et R. C. Hollins, Éd., Edinburgh, United Kingdom, oct. 2016, p. 999206. doi: 10.1117/12.2242488.
- [7] B. Chen *et al.*, « Hollow-Core Metallic Waveguide-Based Molecular Sensing in Terahertz to Mid-Infrared Spectral Range », *IEEE Sensors J.*, vol. 23, n° 23, p. 28923-28931, déc. 2023, doi: 10.1109/JSEN.2023.3328015.
- [8] F. O. Briano, C. Errando-Herranz, et K. B. Gylfason, « On-Chip Dispersion Spectroscopy of CO₂ Using a Mid-Infrared Microring Resonator », in *Conference on Lasers and Electro-Optics*, Washington, DC: Optica Publishing Group, 2020, p. STh1N.3. doi: 10.1364/CLEO_SI.2020.STh1N.3.
- [9] C. Ranacher *et al.*, « Mid-infrared absorption gas sensing using a silicon strip waveguide », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 277, p. 117-123, juill. 2018, doi: 10.1016/j.sna.2018.05.013.
- [10] A. Uhlir, « Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon », *Bell System Technical Journal*, vol. 35, n° 2, p. 333-347, mars 1956, doi: 10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x.
- [11] L. T. Canham, « Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers », *Applied Physics Letters*, vol. 57, n° 10, p. 1046-1048, sept. 1990, doi: 10.1063/1.103561.
- [12] L. T. Canham, T. I. Cox, A. Loni, et A. J. Simons, « Progress towards silicon optoelectronics using porous silicon technology », *Applied Surface Science*, vol. 102, p. 436-441, août 1996, doi: 10.1016/0169-4332(96)00094-3.
- [13] R. Vercauteren, G. Scheen, J.-P. Raskin, et L. A. Francis, « Porous silicon membranes and their applications: Recent advances », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 318, p. 112486, févr. 2021, doi: 10.1016/j.sna.2020.112486.
- [14] M. K. Sahoo et P. Kale, « Restructured porous silicon for solar photovoltaic: A review », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 289, p. 109619, nov. 2019, doi: 10.1016/j.micromeso.2019.109619.
- [15] 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.
- [16] S. Fakiri, A. Montagne, K. Rahmoun, A. Iost, et K. Ziouche, « Mechanical properties of porous silicon and oxidized porous silicon by nanoindentation technique », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 711, p. 470-475, janv. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2017.11.013.
- [17] L. Canham, « Mechanical Properties of Porous Silicon », in *Handbook of Porous Silicon*, L. Canham, Éd., Cham: Springer International Publishing, 2014, p. 213-220. doi: 10.1007/978-3-319-05744-6_21.

- [18] R. C. Anderson, R. S. Muller, et C. W. Tobias, « Investigations of the Electrical Properties of Porous Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, n° 11, p. 3406-3411, nov. 1991, doi: 10.1149/1.2085423.
- [19] N. L. Kazanskiy, S. N. Khonina, et M. A. Butt, « Advancement in Silicon Integrated Photonics Technologies for Sensing Applications in Near-Infrared and Mid-Infrared Region: A Review », *Photonics*, vol. 9, n° 5, p. 331, mai 2022, doi: 10.3390/photonics9050331.
- [20] H. Mhamdi *et al.*, « Room temperature NO₂ gas sensor based on stain-etched porous silicon: Towards a low-cost gas sensor integrated on silicon », *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 139, p. 109325, mai 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109325.
- [21] G. Korotcenkov et B. K. Cho, « Silicon Porosification: State of the Art », *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 35, n° 3, p. 153-260, août 2010, doi: 10.1080/10408436.2010.495446.
- [22] V. Godinho *et al.*, « A new bottom-up methodology to produce silicon layers with a closed porosity nanostructure and reduced refractive index », *Nanotechnology*, vol. 24, n° 27, p. 275604, juill. 2013, doi: 10.1088/0957-4484/24/27/275604.
- [23] B. R. Mohamed, H. Anouar, et B. Brahim, « Improvement of multicrystalline silicon solar cell performance via chemical vapor etching method-based porous silicon nanostructures », *Solar Energy*, vol. 86, n° 5, p. 1411-1415, mai 2012, doi: 10.1016/j.solener.2012.01.031.
- [24] M. Saadoun *et al.*, « Vapour-etching-based porous silicon: a new approach », *Thin Solid Films*, vol. 405, n° 1-2, p. 29-34, févr. 2002, doi: 10.1016/S0040-6090(01)01757-6.
- [25] D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, et J. García-Rupérez, « Pore Morphology of Heavily Doped P-Type Porous Silicon », in *5th International Electronic Conference on Sensors and Applications*, MDPI, nov. 2018, p. 14. doi: 10.3390/ecsa-5-05715.
- [26] P. Menna, G. Di Francia, et V. La Ferrara, « Porous silicon in solar cells: A review and a description of its application as an AR coating », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 37, n° 1, p. 13-24, avr. 1995, doi: 10.1016/0927-0248(94)00193-6.
- [27] M. Mokhtarzadeh, M. Carulla, R. Kozak, et C. David, « Optimization of etching processes for the fabrication of smooth silicon carbide membranes for applications in quantum technology », *Micro and Nano Engineering*, vol. 16, p. 100155, août 2022, doi: 10.1016/j.mne.2022.100155.
- [28] M. Michalska-Domańska, K. Prabucka, et M. Czerwiński, « Modification of Anodic Titanium Oxide Bandgap Energy by Incorporation of Tungsten, Molybdenum, and Manganese In Situ during Anodization », *Materials*, vol. 16, n° 7, p. 2707, mars 2023, doi: 10.3390/ma16072707.
- [29] A. M. Md Jani, D. Losic, et N. H. Voelcker, « Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications », *Progress in Materials Science*, vol. 58, n° 5, p. 636-704, juin 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.01.002.
- [30] T. H. Madsen, « Minimizing Ski Friction through Nanostructured Hydrophobic Surfaces », Norwegian University of Science and Technology, 2018.
- [31] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, et G. Hasse, « Formation and application of porous silicon », *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 39, n° 4, p. 93-141, nov. 2002, doi: 10.1016/S0927-796X(02)00090-6.
- [32] L. Canham, *Handbook of porous silicon*, 2nd ed. Springer:Switzerland, 2018.
- [33] V. Lehmann, « The Physics of Macropore Formation in Low Doped n-Type Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, n° 10, p. 2836-2843, oct. 1993, doi: 10.1149/1.2220919.
- [34] I. Syahidi *et al.*, « Porous silicon fabrication on N-type Si (111) electrochemical anodization technique with HF:methanol solution », *Materials Today: Proceedings*, vol. 44, p. 3430-3433, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.833.
- [35] N. Kumar *et al.*, « A comparative study of Polarimetric sensing with freestanding n-type porous silicon and porous alumina membrane », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 301, p. 127575, juin 2023, doi: 10.1016/j.matchemphys.2023.127575.
- [36] D. Martín-Sánchez, S. Ponce-Alcántara, P. Martínez-Pérez, et J. García-Rupérez, « Macropore Formation and Pore Morphology Characterization of Heavily Doped p-Type Porous Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n° 2, p. B9-B12, 2019, doi: 10.1149/2.0051902jes.
- [37] B. Lillis *et al.*, « Microporous silicon and biosensor development: structural analysis, electrical characterisation and biocapacity evaluation », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 21, n° 2, p. 282-292, août 2005, doi: 10.1016/j.bios.2004.09.031.

- [38]F. CASSIO, « Circuits photoniques intégrés hybrides à base de silicium poreux et de polymères pour des applications de biocapteurs », Université de Rennes 1, 2021.
- [39]H. Ouyang, M. Christophersen, R. Viard, B. L. Miller, et P. M. Fauchet, « Macroporous Silicon Microcavities for Macromolecule Detection », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, n° 11, p. 1851-1859, nov. 2005, doi: 10.1002/adfm.200500218.
- [40]C. Sanchez-Perez, M. Hernandez-Castro, et I. Garcia, « Engineering of ultra-thin sintered porous silicon virtual substrates for lattice-mismatched growth compliance and epilayer detachability », *Applied Surface Science*, vol. 577, p. 151907, mars 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151907.
- [41]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 », *Optical Materials*, vol. 110, p. 110468, déc. 2020, doi: 10.1016/j.optmat.2020.110468.
- [42]G. Bomchil *et al.*, « Porous silicon: material properties, visible photo- and electroluminescence », *Applied Surface Science*, vol. 65-66, p. 394-407, mars 1993, doi: 10.1016/0169-4332(93)90692-5.
- [43]V. Lehmann et S. Ronnebeck, « The Physics of Macropore Formation in Low-Doped p-Type Silicon », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 8, p. 2968-2975, août 1999, doi: 10.1149/1.1392037.
- [44]*Porous Silicon Science and Technology: Winter School Les Houches, 8 to 12 February 1994*. Cham: Springer International Publishing.
- [45]T. Urata, K. Fukami, T. Sakka, et Y. H. Ogata, « Pore formation in p-type silicon in solutions containing different types of alcohol », *Nanoscale Res Lett*, vol. 7, n° 1, p. 329, déc. 2012, doi: 10.1186/1556-276X-7-329.
- [46]J.-N. Chazalviel et F. Ozanam, « Macropores in p-Type Silicon », in *Ordered Porous Nanostructures and Applications*, in Nanostructure Science and Technology. , New York: Springer-Verlag, 2005, p. 15-35. doi: 10.1007/0-387-25193-6_2.
- [47]C. Pacholski, M. Sartor, M. J. Sailor, F. Cunin, et G. M. Miskelly, « Biosensing Using Porous Silicon Double-Layer Interferometers: Reflective Interferometric Fourier Transform Spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 33, p. 11636-11645, août 2005, doi: 10.1021/ja0511671.
- [48]D. J. Blackwood et Y. Zhang, « The effect of etching temperature on the photoluminescence emitted from, and the morphology of, p-type porous silicon », *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 6, p. 623-630, févr. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00731-4.
- [49]L. A. Balagurov, B. A. Loginov, E. A. Petrova, A. Sapelkin, B. Unal, et D. G. Yarkin, « Formation of porous silicon at elevated temperatures », *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 14, p. 2938-2941, mars 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.022.
- [50]S. Setzu, G. Lérondel, et R. Romestain, « Temperature effect on the roughness of the formation interface of p -type porous silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n° 6, p. 3129-3133, sept. 1998, doi: 10.1063/1.368467.
- [51]C. F. Ramirez-Gutierrez, I. A. Lujan-Cabrera, C. Isaza, E. K. Anaya Rivera, et M. E. Rodriguez-Garcia, « In Situ Photoacoustic Study of Optical Properties of P-Type (111) Porous Silicon Thin Films », *Nanomaterials*, vol. 11, n° 5, p. 1314, mai 2021, doi: 10.3390/nano11051314.
- [52]C. A. Charitidis, A. Skarmoutsou, A. G. Nassiopoulou, et A. Dragoneas, « Nanomechanical properties of thick porous silicon layers grown on p- and p+-type bulk crystalline Si », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, n° 29-30, p. 8715-8722, nov. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.08.051.
- [53]A. M. Mebed, A. M. Abd-Elnaiem, et W. De Malsche, « Influence of Anodizing Parameters on the Electrochemical Characteristics and Morphology of Highly Doped P-type Porous Silicon », *Silicon*, vol. 13, n° 3, p. 819-829, mars 2021, doi: 10.1007/s12633-020-00490-6.
- [54]L. H. Robledo-Taboada *et al.*, « Tribological performance of porous silicon hydrophobic and hydrophilic surfaces », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 19, p. 3942-3953, juill. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.094.
- [55]H. Wu, W. Wu, M. Si, et P. D. Ye, « First demonstration of Ge nanowire CMOS circuits: Lowest SS of 64 mV/dec, highest g_{max} of 1057 μ S/ μ m in Ge nFETs and highest maximum voltage gain of 54 V/V in Ge CMOS inverters », in *2015 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, Washington, DC, USA: IEEE, déc. 2015, p. 2.1.1-2.1.4. doi: 10.1109/IEDM.2015.7409610.

- [56] S. Ossicini, M. Amato, R. Guerra, M. Palummo, et O. Pulci, « Silicon and Germanium Nanostructures for Photovoltaic Applications: Ab-Initio Results », *Nanoscale Res Lett*, vol. 5, n° 10, p. 1637-1649, oct. 2010, doi: 10.1007/s11671-010-9688-9.
- [57] C. Zhang *et al.*, « Hierarchically Designed Germanium Microcubes with High Initial Coulombic Efficiency toward Highly Reversible Lithium Storage », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 6, p. 2189-2194, mars 2015, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b00218.
- [58] C. Boztug, J. R. Sánchez-Pérez, F. Cavallo, M. G. Lagally, et R. Paiella, « Strained-Germanium Nanostructures for Infrared Photonics », *ACS Nano*, vol. 8, n° 4, p. 3136-3151, avr. 2014, doi: 10.1021/nn404739b.
- [59] S. Prucnal *et al.*, « Ultra-doped n-type germanium thin films for sensing in the mid-infrared », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 27643, juin 2016, doi: 10.1038/srep27643.
- [60] Dimova-Malinovska, D., Tzenov, N., & Tzolov, M., « Visible Luminescence of Stain-Etched Germanium », *Bulgarian Journal of Physics*, p. 80-86, 1994.
- [61] G. Kartopu, S. C. Bayliss, R. E. Hummel, et Y. Ekinici, « Simultaneous micro-Raman and photoluminescence study of spark-processed germanium: Report on the origin of the orange photoluminescence emission band », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, n° 7, p. 3466-3472, avr. 2004, doi: 10.1063/1.1650919.
- [62] T. S. Ko, J. Shieh, M. C. Yang, T. C. Lu, H. C. Kuo, et S. C. Wang, « Phase transformation and optical characteristics of porous germanium thin film », *Thin Solid Films*, vol. 516, n° 10, p. 2934-2938, mars 2008, doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.023.
- [63] A. M. Rogov, V. I. Nuzhdin, V. F. Valeev, et A. L. Stepanov, « Formation of porous germanium layers with various surface morphology in dependence on mass of implanted ions », *Composites Communications*, vol. 19, p. 6-10, juin 2020, doi: 10.1016/j.coco.2020.01.002.
- [64] V. G. Evtugin *et al.*, « Biological cell scaffolds based on nanoporous germanium layers formed by ion implantation », *Vacuum*, vol. 177, p. 109403, juill. 2020, doi: 10.1016/j.vacuum.2020.109403.
- [65] A. L. Stepanov *et al.*, « Incoherent-light pulse annealing of nanoporous germanium layers formed by ion implantation », *Vacuum*, vol. 186, p. 110060, avr. 2021, doi: 10.1016/j.vacuum.2021.110060.
- [66] Y.-Y. Zhang *et al.*, « Anti-reflective porous Ge by open-circuit and lithography-free metal-assisted chemical etching », *Applied Surface Science*, vol. 546, p. 149083, avr. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.149083.
- [67] A. Boucherif, A. Korinek, V. Aimez, et R. Arès, « Near-infrared emission from mesoporous crystalline germanium », *AIP Advances*, vol. 4, n° 10, p. 107128, oct. 2014, doi: 10.1063/1.4898643.
- [68] R. Arvinte, S. Cailleaux, A. B. P. Mbeunmi, A. Heintz, R. Ares, et A. Boucherif, « Epitaxial lift-off process for III-V solar cells by using porous germanium for substrate re-use », in *2020 47th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, Calgary, AB, Canada: IEEE, juin 2020, p. 1976-1981. doi: 10.1109/PVSC45281.2020.9301028.
- [69] W. Schreiber, T. Liu, et S. Janz, « The effect of passivation to etching duration ratio on bipolar electrochemical etching of porous layer stacks in germanium », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 176, p. 111265, mai 2023, doi: 10.1016/j.jpics.2023.111265.
- [70] E. Garralaga Rojas, J. Hensen, J. Carstensen, H. Föll, et R. Brendel, « Porous germanium multilayers », *Phys. Status Solidi C*, vol. 8, n° 6, p. 1731-1733, juin 2011, doi: 10.1002/pssc.201000130.
- [71] C. Fang, H. Föll, et J. Carstensen, « Electrochemical pore etching in germanium », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 589, n° 2, p. 259-288, avr. 2006, doi: 10.1016/j.jelechem.2006.02.021.
- [72] D. R. Turner, « The Anode Behavior of Germanium in Aqueous Solutions », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 103, n° 4, p. 252, 1956, doi: 10.1149/1.2430289.
- [73] H. C. Choi et J. M. Buriak, « Preparation and functionalization of hydride terminated porous germanium », *Chem. Commun.*, n° 17, p. 1669-1670, 2000, doi: 10.1039/b004011h.
- [74] E. Garralaga Rojas *et al.*, « Mesoporous Germanium Formation by Electrochemical Etching », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, n° 8, p. D310, 2009, doi: 10.1149/1.3147271.

- [75] S. Tutashkonko, S. Alekseev, et T. Nychporuk, « Nanoscale morphology tuning of mesoporous Ge: electrochemical mechanisms », *Electrochimica Acta*, vol. 180, p. 545-554, oct. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.08.112.
- [76] S. Acikgoz, H. Yungevis, E. Özünal, et A. Şahin, « Low-cost, fast and easy production of germanium nanostructures and interfacial electron transfer dynamics of BODIPY–germanium nanostructure system », *J Mater Sci*, vol. 52, n° 22, p. 13149-13162, nov. 2017, doi: 10.1007/s10853-017-1434-6.
- [77] S. TUTASHKONKO, « Élaboration du Ge mésoporeux et étude de ses propriétés physico-chimiques en vue d'applications photovoltaïques », UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Sherbrooke (Québec) Canada, 2013.
- [78] Y. A. Bioud *et al.*, « Fast growth synthesis of mesoporous germanium films by high frequency bipolar electrochemical etching », *Electrochimica Acta*, vol. 232, p. 422-430, avr. 2017, doi: 10.1016/j.electacta.2017.02.115.
- [79] Y. A. Bioud, « Defects Engineering in Heteroepitaxial Growth of Ge-on-Si: Porous Germanium-based Virtual Substrates for High-Efficiency Photovoltaic Devices », UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Sherbrooke (Québec) Canada, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01929045>
- [80] T. Hanuš *et al.*, « Large-Scale Formation of Uniform Porous Ge Nanostructures with Tunable Physical Properties », *Adv Materials Inter*, vol. 10, n° 14, p. 2202495, mai 2023, doi: 10.1002/admi.202202495.
- [81] A. DUPUY, « Développement de la nanostructuration de germanium par gravure électrochimique pour des applications en tant qu'anode sur puce pour batterie lithium-ion », UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, Sherbrooke (Québec) Canada, 2021.
- [82] A. Dupuy, M. R. Aziziyan, D. Machon, R. Arès, et A. Boucherif, « Anisotropic mesoporous germanium nanostructures by fast bipolar electrochemical etching », *Electrochimica Acta*, vol. 378, p. 137935, mai 2021, doi: 10.1016/j.electacta.2021.137935.
- [83] P. Wang, W. Yu, G. Li, C. Meng, et S. Guo, « Printable, flexible, breathable and sweatproof bifunctional sensors based on an all-nanofiber platform for fully decoupled pressure–temperature sensing application », *Chemical Engineering Journal*, vol. 452, p. 139174, janv. 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.139174.
- [84] M. Pan, S. Luo, B. Yan, J. Ye, et S. Zhang, « A novel TiO₂-SnO₂ film pH sensor prepared by micro-arc oxidation », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 929, p. 117103, janv. 2023, doi: 10.1016/j.jelechem.2022.117103.
- [85] C. Du, Q. Wang, S. Zhao, et X. Deng, « Biological sensors based on long period fiber grating », *Optics & Laser Technology*, vol. 158, p. 108936, févr. 2023, doi: 10.1016/j.optlastec.2022.108936.
- [86] S. S. Ba Hashwan *et al.*, « A review of piezoelectric MEMS sensors and actuators for gas detection application », *Discover Nano*, vol. 18, n° 1, p. 25, févr. 2023, doi: 10.1186/s11671-023-03779-8.
- [87] D. Marpaung, J. Yao, et J. Capmany, « Integrated microwave photonics », *Nature Photon*, vol. 13, n° 2, p. 80-90, févr. 2019, doi: 10.1038/s41566-018-0310-5.
- [88] A. R. Sadrolhosseini, E. Ghasemi, A. Pirkarimi, S. M. Hamidi, et R. Taheri Ghahrizjani, « Highly sensitive surface plasmon resonance sensor for detection of Methylene Blue and Methylene Orange dyes using NiCo-Layered Double Hydroxide », *Optics Communications*, vol. 529, p. 129057, févr. 2023, doi: 10.1016/j.optcom.2022.129057.
- [89] J. Wu *et al.*, « On-Chip Optical Gas Sensors Based on Group-IV Materials », *ACS Photonics*, vol. 7, n° 11, p. 2923-2940, nov. 2020, doi: 10.1021/acsp Photonics.0c00976.
- [90] D. Al Hussein *et al.*, « Silane-Modified Mesoporous Silica Nanocoatings for Selective Mid-Infrared Waveguide-Based Gas Sensing », *Adv Materials Inter*, vol. 9, n° 34, p. 2201273, déc. 2022, doi: 10.1002/admi.202201273.
- [91] C. Ciminelli, C. M. Campanella, F. Dell'Olio, C. E. Campanella, et M. N. Armenise, « Label-free optical resonant sensors for biochemical applications », *Progress in Quantum Electronics*, vol. 37, n° 2, p. 51-107, mars 2013, doi: 10.1016/j.pquantelec.2013.02.001.
- [92] Y. Liu *et al.*, « A novel mid-infrared hollow waveguide gas sensor for measuring water vapor isotope ratios in the atmosphere », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 375, p. 132950, janv. 2023, doi: 10.1016/j.snb.2022.132950.

- [93] S. K. Selvaraja et P. Sethi, « Review on Optical Waveguides », in *Emerging Waveguide Technology*, K. Y. You, Éd., InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.77150.
- [94] H. Qing-Zhong, Y. Jin-Zhong, C. Shao-Wu, X. Xue-Jun, H. Wei-Hua, et F. Zhong-Chao, « Design, fabrication and characterization of a high-performance microring resonator in silicon-on-insulator », *Chinese Phys. B*, vol. 17, n° 7, p. 2562-2566, juill. 2008, doi: 10.1088/1674-1056/17/7/037.
- [95] J. Leuthold *et al.*, « Silicon Organic Hybrid Technology—A Platform for Practical Nonlinear Optics », *Proc. IEEE*, vol. 97, n° 7, p. 1304-1316, juill. 2009, doi: 10.1109/JPROC.2009.2016849.
- [96] M. A. Butt, S. N. Khonina, et N. L. Kazanskiy, « Silicon on silicon dioxide slot waveguide evanescent field gas absorption sensor », *Journal of Modern Optics*, vol. 65, n° 2, p. 174-178, janv. 2018, doi: 10.1080/09500340.2017.1382596.
- [97] P. Steglich *et al.*, « Silicon Photonic Micro-Ring Resonators for Chemical and Biological Sensing: A Tutorial », *IEEE Sensors J.*, vol. 22, n° 11, p. 10089-10105, juin 2022, doi: 10.1109/JSEN.2021.3119547.
- [98] M. Hiltunen *et al.*, « Polymeric slot waveguide interferometer for sensor applications », *Opt. Express*, vol. 22, n° 6, p. 7229, mars 2014, doi: 10.1364/OE.22.007229.
- [99] S. J. Choo, J. Kim, K. W. Lee, D. H. Lee, H.-J. Shin, et J. H. Park, « An integrated Mach-Zehnder interferometric biosensor with a silicon oxynitride waveguide by plasma-enhanced chemical vapor deposition », *Current Applied Physics*, vol. 14, n° 7, p. 954-959, juill. 2014, doi: 10.1016/j.cap.2014.04.016.
- [100] D. Yuan, Y. Dong, Y. Liu, et T. Li, « Mach-Zehnder Interferometer Biochemical Sensor Based on Silicon-on-Insulator Rib Waveguide with Large Cross Section », *Sensors*, vol. 15, n° 9, p. 21500-21517, août 2015, doi: 10.3390/s150921500.
- [101] M. La Notte, B. Troia, T. Muciaccia, C. Campanella, F. De Leonardis, et V. Passaro, « Recent Advances in Gas and Chemical Detection by Vernier Effect-Based Photonic Sensors », *Sensors*, vol. 14, n° 3, p. 4831-4855, mars 2014, doi: 10.3390/s140304831.
- [102] K. Schmitt, B. Schirmer, C. Hoffmann, A. Brandenburg, et P. Meyrueis, « Interferometric biosensor based on planar optical waveguide sensor chips for label-free detection of surface bound bioreactions », *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 22, n° 11, p. 2591-2597, mai 2007, doi: 10.1016/j.bios.2006.10.016.
- [103] T. Chalyan *et al.*, « AFM1 Detection in Milk by Fab' Functionalized Si₃N₄ Asymmetric Mach-Zehnder Interferometric Biosensors », *Toxins*, vol. 11, n° 7, p. 409, juill. 2019, doi: 10.3390/toxins11070409.
- [104] K. Kim et T. E. Murphy, « Porous silicon integrated Mach-Zehnder interferometer waveguide for biological and chemical sensing », *Opt. Express*, vol. 21, n° 17, p. 19488, août 2013, doi: 10.1364/OE.21.019488.
- [105] 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.
- [106] N. Amoosoltani, K. Mehrabi, A. Zarifkar, A. Farmani, et N. Yasrebi, « Double-Ring Resonator Plasmonic Refractive Index Sensor Utilizing Dual-Band Unidirectional Reflectionless Propagation Effect », *Plasmonics*, vol. 16, n° 4, p. 1277-1285, août 2021, doi: 10.1007/s11468-021-01395-9.
- [107] N. Amoosoltani, N. Yasrebi, A. Farmani, et A. Zarifkar, « A Plasmonic Nano-Biosensor Based on Two Consecutive Disk Resonators and Unidirectional Reflectionless Propagation Effect », *IEEE Sensors J.*, vol. 20, n° 16, p. 9097-9104, août 2020, doi: 10.1109/JSEN.2020.2987319.
- [108] S. M et P. Steglich, « Simulation of Integrated Optical Triple Ring Resonator for Sensing Application », in *2022 IEEE International Conference on Electronics, Computing and Communication Technologies (CONECCT)*, Bangalore, India: IEEE, juill. 2022, p. 1-4. doi: 10.1109/CONECCT55679.2022.9865772.
- [109] G. A. Rodriguez, S. Hu, et S. M. Weiss, « Porous silicon ring resonator for compact, high sensitivity biosensing applications », *Opt. Express*, vol. 23, n° 6, p. 7111, mars 2015, doi: 10.1364/OE.23.007111.
- [110] P. Girault *et al.*, « Porous silicon micro-resonator implemented by standard photolithography process for sensing application », *Optical Materials*, vol. 72, p. 596-601, oct. 2017, doi: 10.1016/j.optmat.2017.07.005.

- [111] P. Azuelos *et al.*, « Optimization of porous silicon waveguide design for micro-ring resonator sensing applications », *J. Opt.*, vol. 20, n° 8, p. 085301, août 2018, doi: 10.1088/2040-8986/aad01b.
- [112] Q. Zhang *et al.*, « Fabrication of Bragg Mirrors by Multilayer Inkjet Printing », *Advanced Materials*, vol. 34, n° 33, p. 2201348, août 2022, doi: 10.1002/adma.202201348.
- [113] H. Wei *et al.*, « Detection using a quantum dots/porous silicon optical biosensor based on digital fluorescence images », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 315, p. 128108, juill. 2020, doi: 10.1016/j.snb.2020.128108.
- [114] M. Arroyo-Hernández, R. J. Martín-Palma, V. Torres-Costa, et J. M. Martínez Duart, « Porous silicon optical filters for biosensing applications », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, n° 23-25, p. 2457-2460, juill. 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.075.
- [115] S. Setzu, P. Ferrand, et R. Romestain, « Optical properties of multilayered porous silicon », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 69-70, p. 34-42, janv. 2000, doi: 10.1016/S0921-5107(99)00261-5.
- [116] T. Cao, Y. Zhao, C. A. Nattoo, R. Layouni, et S. M. Weiss, « A smartphone biosensor based on analysing structural colour of porous silicon », *Analyst*, vol. 144, n° 13, p. 3942-3948, 2019, doi: 10.1039/C9AN00022D.
- [117] G. Palestino, V. Agarwal, R. Aulombard, E. Pérez, et C. Gergely, « Biosensing and Protein Fluorescence Enhancement by Functionalized Porous Silicon Devices », *Langmuir*, vol. 24, n° 23, p. 13765-13771, déc. 2008, doi: 10.1021/la8015707.
- [118] V. Mulloni et L. Pavesi, « Porous silicon microcavities as optical chemical sensors », *Applied Physics Letters*, vol. 76, n° 18, p. 2523-2525, mai 2000, doi: 10.1063/1.126396.
- [119] Y. Yang *et al.*, « Mid-infrared evanescent wave sensor based on side-polished chalcogenide fiber », *Ceramics International*, vol. 49, n° 1, p. 1291-1297, janv. 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2022.09.108.
- [120] C. Gasser, J. Kilgus, M. Harasek, B. Lendl, et M. Brandstetter, « Enhanced mid-infrared multi-bounce ATR spectroscopy for online detection of hydrogen peroxide using a supercontinuum laser », *Opt. Express*, vol. 26, n° 9, p. 12169, avr. 2018, doi: 10.1364/OE.26.012169.
- [121] Y. Ma, B. Dong, et C. Lee, « Progress of infrared guided-wave nanophotonic sensors and devices », *Nano Convergence*, vol. 7, n° 1, p. 12, déc. 2020, doi: 10.1186/s40580-020-00222-x.
- [122] J. T. Robinson, L. Chen, et M. Lipson, « On-chip gas detection in silicon optical microcavities », *Opt. Express*, vol. 16, n° 6, p. 4296, mars 2008, doi: 10.1364/OE.16.004296.
- [123] P. Girault *et al.*, « Integrated polymer micro-ring resonators for optical sensing applications », *Journal of Applied Physics*, vol. 117, n° 10, p. 104504, mars 2015, doi: 10.1063/1.4914308.
- [124] D. E. Williams, « Electrochemical sensors for environmental gas analysis », *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 22, p. 145-153, août 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.06.006.
- [125] P. Silambarasan et I. S. Moon, « Real-time monitoring of chlorobenzene gas using an electrochemical gas sensor during mediated electrochemical degradation at room temperature », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 894, p. 115372, août 2021, doi: 10.1016/j.jelechem.2021.115372.
- [126] H. Hadano, A. Miyagi, T. Okuno, Y. Nagawa, et Y. Ishiguro, « Development of a Catalytic Combustion Type Gas Sensor with Low Power Consumption », *ECS Trans.*, vol. 75, n° 16, p. 195-198, août 2016, doi: 10.1149/07516.0195ecst.
- [127] T. Sasahara, H. Kato, A. Saito, M. Nishimura, et M. Egashira, « Development of a ppb-level sensor based on catalytic combustion for total volatile organic compounds in indoor air », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 126, n° 2, p. 536-543, oct. 2007, doi: 10.1016/j.snb.2007.04.001.
- [128] R. Binions et A. J. T. Naik, « Metal oxide semiconductor gas sensors in environmental monitoring », in *Semiconductor Gas Sensors*, Elsevier, 2013, p. 433-466. doi: 10.1533/9780857098665.4.433.
- [129] V. M. Aroutiounian et G. S. Aghababian, « To the theory of semiconductor gas sensors », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 50, n° 1, p. 80-84, juill. 1998, doi: 10.1016/S0925-4005(98)00159-2.
- [130] C. Chen, Q. Ren, et Y.-Z. Wang, « Review on multi gas detector using infrared spectral absorption technology », *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 54, n° 5, p. 425-444, mai 2019, doi: 10.1080/05704928.2018.1474766.

- [131] C. Hao *et al.*, « Greenhouse Gas Detection Based on Infrared Nanophotonic Devices », *IEEE Open J. Nanotechnol.*, vol. 4, p. 10-22, 2023, doi: 10.1109/OJNANO.2022.3233485.
- [132] Julian Haas, Erhan Tütüncü, Andreas Wilk, Vjekoslav Kokoric, and Boris Mizaikoff, « Next-Generation Mid-Infrared Chemical and Biological Sensors: Combining Quantum Cascade Lasers with Thin-Film and Hollow Waveguides ». janvier 2017.
- [133] J. S. Li, W. Chen, et H. Fischer, « Quantum Cascade Laser Spectrometry Techniques: A New Trend in Atmospheric Chemistry », *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 48, n° 7, p. 523-559, oct. 2013, doi: 10.1080/05704928.2012.757232.
- [134] 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, janv. 2020, doi: 10.1364/OL.45.000109.
- [135] 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.
- [136] T. Jin, J. Zhou, et P. T. Lin, « Real-time and non-destructive hydrocarbon gas sensing using mid-infrared integrated photonic circuits », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 13, p. 7452-7459, 2020, doi: 10.1039/C9RA10058J.
- [137] M. Vlk *et al.*, « Extraordinary evanescent field confinement waveguide sensor for mid-infrared trace gas spectroscopy », *Light Sci Appl*, vol. 10, n° 1, p. 26, janv. 2021, doi: 10.1038/s41377-021-00470-4.
- [138] Z. Han *et al.*, « On-chip mid-infrared gas detection using chalcogenide glass waveguide », *Applied Physics Letters*, vol. 108, n° 14, p. 141106, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4945667.
- [139] P. Su *et al.*, « Monolithic on-chip mid-IR methane gas sensor with waveguide-integrated detector », *Applied Physics Letters*, vol. 114, n° 5, p. 051103, févr. 2019, doi: 10.1063/1.5053599.
- [140] R. Bi *et al.*, « A niobium pentoxide waveguide sensor for on-chip mid-infrared absorption spectroscopic methane measurement », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 382, p. 133567, mai 2023, doi: 10.1016/j.snb.2023.133567.
- [141] M. Pi *et al.*, « Theoretical and experimental investigation of on-chip mid-infrared chalcogenide waveguide CH₄ sensor based on wavelength modulation spectroscopy », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 362, p. 131782, juill. 2022, doi: 10.1016/j.snb.2022.131782.
- [142] Q. Liu *et al.*, « Mid-infrared sensing between 5.2 and 6.6 μm wavelengths using Ge-rich SiGe waveguides [Invited] », *Opt. Mater. Express, OME*, vol. 8, n° 5, p. 1305-1312, mai 2018, doi: 10.1364/OME.8.001305.
- [143] 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.
- [144] U. Griskeviciute *et al.*, « Ge-on-Si waveguides for sensing in the molecular fingerprint regime », *Opt. Express, OE*, vol. 28, n° 4, p. 5749-5757, févr. 2020, doi: 10.1364/OE.382356.
- [145] 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.
- [146] 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 », *Optics Express*, vol. 28, juill. 2020, doi: 10.1364/OE.399646.
- [147] 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.
- [148] 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.
- [149] R. Zegadi, N. Lorrain, L. Bodiou, M. Guendouz, L. Ziet, et J. Charrier, « Enhanced mid-infrared gas absorption spectroscopic detection using chalcogenide or porous germanium waveguides », *J. Opt.*, vol. 23, n° 3, p. 035102, mars 2021, doi: 10.1088/2040-8986/abdf69.
- [150] 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, août 2020, doi: 10.1364/OME.396343.

- [151] R. Zegadi *et al.*, « Theoretical Demonstration of the Interest of Using Porous Germanium to Fabricate Multilayer Vertical Optical Structures for the Detection of SF₆ Gas in the Mid-Infrared », *Sensors*, vol. 22, n° 3, p. 844, janv. 2022, doi: 10.3390/s22030844.
- [152] Y. Gui, X. Zhang, P. Lv, S. Wang, C. Tang, et Q. Zhou, « Ni-CNT Chemical Sensor for SF₆ Decomposition Components Detection: A Combined Experimental and Theoretical Study », *Sensors*, vol. 18, n° 10, p. 3493, oct. 2018, doi: 10.3390/s18103493.
- [153] V. P. Bondarenko, A. M. Dorofeev, et N. M. Kazuchits, « Optical waveguide based on oxidized porous silicon », *Microelectronic Engineering*, vol. 28, n° 1-4, p. 447-450, juin 1995, doi: 10.1016/0167-9317(95)00094-O.
- [154] P. Pirasteh, J. Charrier, Y. Dumeige, P. Joubert, S. Haesaert, et L. Haji, « Further results on porous silicon optical waveguides at 1.55 μm », *Physica Status Solidi (a)*, vol. 204, n° 5, p. 1346-1350, mai 2007, doi: 10.1002/pssa.200674333.
- [155] F. Ptashchenko, « Electrochemical etching of porous silicon – DFT modeling », *Computational Materials Science*, vol. 198, p. 110695, oct. 2021, doi: 10.1016/j.commat.2021.110695.
- [156] S. Tutashkonko *et al.*, « Mesoporous Germanium formed by bipolar electrochemical etching », *Electrochimica Acta*, vol. 88, p. 256-262, janv. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2012.10.031.
- [157] E. Garralaga Rojas, « Mesoporous Germanium Layer Formation by Electrochemical Etching », Christian-Albrechts-Universität, Kiel, Germany, 2010.
- [158] F. Maroun, F. Ozanam, et J.-N. Chazalviel, « In situ infrared monitoring of hydrogen adsorption/desorption at a germanium electrode », *Surface Science*, vol. 427-428, p. 184-189, juin 1999, doi: 10.1016/S0039-6028(99)00262-9.
- [159] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, et M. Ohwada, « Growth of native oxide on a silicon surface », *Journal of Applied Physics*, vol. 68, n° 3, p. 1272-1281, août 1990, doi: 10.1063/1.347181.
- [160] R. Herino, A. Perio, K. Barla, et G. Bomchil, « Microstructure of Porous silicon and its evolution with temperature », *Materials Letters*, vol. 2, n° 6, p. 519-523, sept. 1984, doi: 10.1016/0167-577X(84)90086-7.
- [161] P. Gupta, V. L. Colvin, et S. M. George, « Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces », *Phys. Rev. B*, vol. 37, n° 14, p. 8234-8243, mai 1988, doi: 10.1103/PhysRevB.37.8234.
- [162] P. Pirasteh *et al.*, « The effect of oxidation on physical properties of porous silicon layers for optical applications », *Applied Surface Science*, vol. 253, n° 4, p. 1999-2002, déc. 2006, doi: 10.1016/j.apsusc.2006.03.083.
- [163] D. B. Mawhinney, J. A. Glass, et J. T. Yates, « FTIR Study of the Oxidation of Porous Silicon », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, n° 7, p. 1202-1206, févr. 1997, doi: 10.1021/jp963322r.
- [164] H. Song *et al.*, « Effect of surface modification by thermally oxidization and HF etching on UV photoluminescence emission of porous silicon », *Applied Surface Science*, vol. 254, n° 18, p. 5655-5659, juill. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2008.03.146.
- [165] J. Salonen, V.-P. Lehto, et E. Laine, « Thermal oxidation of free-standing porous silicon films », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, n° 5, p. 637-639, févr. 1997, doi: 10.1063/1.118294.
- [166] P. Girault, « Micro-résonateurs intégrés pour des applications capteurs ». PhD thesis, Université Rennes 1, 2016.
- [167] K. Barla, R. Herino, et G. Bomchil, « Stress in oxidized porous silicon layers », *Journal of Applied Physics*, vol. 59, n° 2, p. 439-441, janv. 1986, doi: 10.1063/1.337036.
- [168] D. S. Bethune, « Optical harmonic generation and mixing in multilayer media: analysis using optical transfer matrix techniques », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 6, n° 5, p. 910, mai 1989, doi: 10.1364/JOSAB.6.000910.
- [169] N. Lorrain, M. Hiraoui, M. Guendouz, et L. Haji, « Functionalization control of porous silicon optical structures using reflectance spectra modeling for biosensing applications », *Materials Science and Engineering: B*, vol. 176, n° 14, p. 1047-1053, août 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.05.040.
- [170] D. A. G. Bruggeman, « Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen », *Ann. Phys.*, vol. 416, n° 7, p. 636-664, 1935, doi: 10.1002/andp.19354160705.
- [171] Shkondin *et al.*, « Optical constants of Si (Silicon) : n,k 2–20 μm ». 2017.

- [172] Kischkat et al., « Optical constants of SiO₂ (Silicon dioxide, Silica, Quartz) : Thin film; n,k 1.54–14.3 μm ». 2012.
- [173] Nunley et al, « Optical constants of Ge (Germanium) : n,k 0.188–2.48 μm ». 2016.
- [174] Amotchkina et al, « Optical constants of Ge (Germanium) : 0.42 μm film; n,k 0.4–15 μm ». 2020.
- [175] A. S. Sudbo, « Film mode matching: a versatile numerical method for vector mode field calculations in dielectric waveguides », *Pure Appl. Opt.*, vol. 2, n° 3, p. 211-233, mai 1993, doi: 10.1088/0963-9659/2/3/007.
- [176] S. Meziani *et al.*, « Volume detection based on porous silicon waveguide for CO₂ mid-infrared spectroscopy », *Opt. Express*, mars 2024, doi: 10.1364/OE.516923.
- [177] P. Azuelos *et al.*, « Optimization of porous silicon waveguide design for micro-ring resonator sensing applications », *J. Opt.*, vol. 20, n° 8, p. 085301, août 2018, doi: 10.1088/2040-8986/aad01b.
- [178] Salzberg and Villa, « Optical constants of Si (Silicon) : n 1.36–11 μm ». 1957.
- [179] P. K. Tien, « Light Waves in Thin Films and Integrated Optics », *Appl. Opt.*, vol. 10, n° 11, p. 2395, nov. 1971, doi: 10.1364/AO.10.002395.
- [180] J. Fletcher, G. Parish, J. Dell, et A. Keating, « Morphological and Optical Transformation of Gas Assisted Direct Laser Written Porous Silicon Films », *Small*, p. 2300655, avr. 2023, doi: 10.1002/sml.202300655.
- [181] 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, mars 2021, doi: 10.1364/OE.415825.
- [182] G. J. Veldhuis, O. Parriaux, H. J. W. M. Hoekstra, and P. V. Lambeck, « Sensitivity Enhancement in Evanescent Optical Waveguide Sensors », *J. Lightwave Technol.*, p. 18, 677, 2000.
- [183] D. K. Schroder, R. N. Thomas, et J. C. Swartz, « Free carrier absorption in silicon », *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 25, n° 2, p. 254-261, févr. 1978, doi: 10.1109/T-ED.1978.19066.
- [184] I. E. Gordon *et al.*, « The HITRAN2016 molecular spectroscopic database », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 203, p. 3-69, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jqsrt.2017.06.038.
- [185] J. Charrier *et al.*, « Evanescent wave optical micro-sensor based on chalcogenide glass », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 173, p. 468-476, oct. 2012, doi: 10.1016/j.snb.2012.07.056.
- [186] A. Gutierrez-Arroyo *et al.*, « Optical characterization at 7.7 μm 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.
- [187] A. Gutierrez-Arroyo *et al.*, « Theoretical study of an evanescent optical integrated sensor for multipurpose detection of gases and liquids in the Mid-Infrared », *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 242, p. 842-848, avr. 2017, doi: 10.1016/j.snb.2016.09.174.
- [188] M. Pi *et al.*, « Mid-infrared ChG-on-MgF₂ waveguide gas sensor based on wavelength modulation spectroscopy », *Opt. Lett.*, vol. 46, n° 19, p. 4797, oct. 2021, doi: 10.1364/OL.440361.
- [189] K. Gallacher *et al.*, « Ge-on-Si Mid-Infrared Waveguide Platform for Molecular Fingerprint Sensing », in *2020 22nd International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)*, Bari, Italy: IEEE, juill. 2020, p. 1-4. doi: 10.1109/ICTON51198.2020.9203237.
- [190] G. Z. Mashanovich *et al.*, « Germanium Mid-Infrared Photonic Devices », *J. Lightwave Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 624-630, févr. 2017, doi: 10.1109/JLT.2016.2632301.
- [191] W. Li *et al.*, « Germanium-on-silicon nitride waveguides for mid-infrared integrated photonics », *Applied Physics Letters*, vol. 109, n° 24, p. 241101, déc. 2016, doi: 10.1063/1.4972183.
- [192] V. Chamard, G. Dolino, et F. Muller, « Origin of a parasitic surface film on p+ type porous silicon », *Journal of Applied Physics*, vol. 84, n° 12, p. 6659-6666, déc. 1998, doi: 10.1063/1.369041.
- [193] C. C. Katsidis et D. I. Siapkas, « General transfer-matrix method for optical multilayer systems with coherent, partially coherent, and incoherent interference », *Appl. Opt.*, vol. 41, n° 19, p. 3978, juill. 2002, doi: 10.1364/AO.41.003978.
- [194] A. DUPUY, A. BOUCHERIF, et R. ARES, « ANISOTROPIC POROUS GERMANIUM NANOSTRUCTURES ACHIEVED WITH FAST BIPOLAR ELECTROCHEMICAL ETCHING AND CHEMICAL ETCHING ». 10 août 2023. [En ligne]. Disponible sur: 20230253571

Publications dans des revues internationales à comité de lecture :

Abdallah Jaafar, Sofiane Meziani, Abdelali Hammouti, Parastesh Pirasteh, Nathalie Lorrain, Loic Bodiou, Mohammed Guendouz, and Joel Charrier. 2024. “Oxidation Effect on Optical Properties of Integrated Waveguides Based on Porous Silicon Layers at Mid-Infrared Wavelength”. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 58: 101244. doi:10.1016/j.photonics.2024.101244.

Sofiane Meziani, **Abdallah Jaafar**, Abdelali Hammouti, Loic Bodiou, Nathalie Lorrain, Parastesh Pirasteh, Rémi Courson, Jonathan Lemaitre, Virginie Nazabal, Mohammed Guendouz, and Joel Charrier. 2024. “Volume Detection Based on Porous Silicon Waveguide for CO₂ Mid-Infrared Spectroscopy”. *Optics Express*. doi: 10.1364/OE.516923.

Conférences internationales :

Communications orales :

Abdallah Jaafar, Sofiane Meziani, Abdelali Hammouti, Parastesh Pirasteh, Nathalie Lorrain, Loic Bodiou, Mohammed Guendouz, and Joel Charrier. “Oxidation effect on optical properties of integrated waveguides based on porous silicon layers at mid-infrared wavelength”. *SemiConducteurs et Oxyde Poreux (SCOPE)*, 9–10 novembre 2023 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Poster :

Abdallah Jaafar, Sofiane Meziani, Abdelali Hammouti, Parastesh Pirasteh, Nathalie Lorrain, Loic Bodiou, Rémi Courson, Mohammed Guendouz, and Joel Charrier. “Development of integrated optical waveguides based on porous silicon layers for gas detection at mid-infrared wavelengths”. *Porous Semiconductors – Science and Technology Conference (PSST)*, 28 avril – 2 mai, 2024 Brno, Czech Republic.



Titre : Développement de matériaux poreux pour des applications de détection en optique intégrée dans le moyen infrarouge.

Mots clés : Silicium poreux, oxydation thermique, guide d'onde ridge, moyen infrarouge, détection de CO₂, germanium poreux.

Résumé : Les capteurs optiques intégrés basés sur des dispositifs optiques guidés en matériaux poreux peuvent détecter efficacement et sélectivement des molécules polluantes présentes dans l'eau, l'air et l'environnement. La structure poreuse permet aux molécules à détecter de s'infiltrer dans les pores, ce qui permet une détection volumique. Cette caractéristique exalte la sensibilité d'un capteur optique intégré et offre aussi la possibilité de détecter une très faible quantité de molécules. Dans ce travail, deux matériaux transparents dans le moyen infrarouge (MIR) ont été étudiés pour le développement de guides d'onde optiques intégrés : le silicium poreux (SiP) et le germanium poreux (GeP). Le SiP est produit par anodisation électrochimique et peut être utilisé jusqu'à la longueur d'onde de 8 μm . Des guides d'onde plan et ridge en SiP ont été développés à

partir de substrats de silicium de type P faiblement ou fortement dopés. L'effet de traitement thermique d'oxydation sur le guidage a été étudié. Un test de transduction sur la détection de CO₂ dans le MIR autour de la longueur d'onde de 4.3 μm a été réalisé. Le GeP, quant à lui, est produit par gravure électrochimique bipolaire et permet d'étendre la plage de détection jusqu'à la longueur d'onde de 14 μm . Ce matériau, utilisé pour le développement d'un capteur optique intégré, constitue ainsi un atout considérable étant donné que la plupart des molécules polluantes présentent une bande d'absorption dans le MIR. Des couches homogènes de faibles épaisseurs ont pu être réalisées. Un premier test d'élaboration d'un miroir de Bragg a aussi été effectué.

Title : Development of porous materials for integrated optics detection applications in the mid-infrared.

Keywords : Porous silicon, thermal oxidation, ridge waveguide, mid-infrared, CO₂ detection, porous germanium.

Abstract: Integrated sensors based on guided optical devices can efficiently and selectively detect pollutant molecules present in water, air, and environment. The porous structure allows the targeted molecules to penetrate into the pores, leads to volume detection. This characteristic greatly enhances the sensitivity and the ability to detect a very small number of molecules. In this study, two mid-infrared (mid-IR) transparent materials were investigated for the development of integrated optical waveguides: porous silicon (PSi) and porous germanium (PGe). PSi is produced by electrochemical anodization and can be used up to a wavelength of 8 μm . PSi-based planar and ridge waveguides were developed from lightly or heavily

P-doped silicon substrates. The effect of thermal oxidation treatment on the optical properties of the waveguides was investigated. Transduction tests were carried out to detect carbon dioxide (CO₂) in the mid-IR at around 4.3 μm wavelength. On the other hand, PGe is produced using bipolar electrochemical etching, extending the detection range to a wavelength of 14 μm . This material offers a considerable advantage for the development of an integrated optical sensor, as most polluting molecules have an absorption band in the mid-IR spectral range. Thin and homogeneous PGe layers were obtained. An initial test for the fabrication of a Bragg mirror was also conducted.