



HAL
open science

Microresonateurs optiques à état liquide et microfluidique digitale : applications aux lasers à colorant en gouttes pour les laboratoires-sur-puce

Guillaume Aubry

► **To cite this version:**

Guillaume Aubry. Microresonateurs optiques à état liquide et microfluidique digitale : applications aux lasers à colorant en gouttes pour les laboratoires-sur-puce. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112037 . tel-00664670

HAL Id: tel-00664670

<https://theses.hal.science/tel-00664670>

Submitted on 31 Jan 2012

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

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

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud

Ecole doctorale Ondes et Matière
Spécialité : Physique

Présentée par Guillaume Aubry

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Paris-Sud

Microrésonateurs optiques à état liquide et microfluidique digitale. Applications aux lasers à colorant en gouttes pour les laboratoires-sur-puce.

Soutenue le 18 mars 2011,

devant le jury composé de :

Mme Nathalie WESTBROOK
M. Charles BAROUD
M. Robert PANSU
M. Serge MONNERET
Mme Qingli KOU
Mme Anne-Marie HAGHIRI-GOSNET

Présidente
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Directrice de thèse
Co-encadrante

C'est terminé ! Ces quelques lignes, bien qu'elles soient les premières du manuscrit, constituent surtout les derniers moments de thèse. Quel plaisir de les écrire, car on arrive à la « happy end » : les galères font partie du passé, la rédaction est finie (yes !), la soutenance aussi (ouf), la mémoire peut maintenant faire son travail pour ne conserver que les bons moments et heureusement ceux-ci sont nombreux ! La thèse a été une expérience très enrichissante qui m'a permis de rencontrer de nombreuses personnes et je vais profiter de ces pages pour les remercier.

Tout d'abord, j'aimerais remercier Philippe BRECHIGNAC, directeur de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), et Jean-Yves MARZIN, directeur du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN), pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs et offerts d'excellentes conditions de travail. Par ailleurs, cette thèse a été possible grâce au financement du Triangle de la Physique et je suis très reconnaissant à cet organisme d'avoir soutenu ce projet.

J'aimerais remercier Charles BAROUD, maître de conférence à l'Ecole Polytechnique et Robert PANSU, directeur de recherche au CNRS à l'ENS Cachan pour avoir accepté de rapporter ma thèse. Je remercie également les autres membres de mon jury : Nathalie WESTBROOK, professeur à l'Université Paris-Sud et présidente du jury, et Serge MONNERET, chargé de recherche au CNRS à Marseille, pour avoir lu mon manuscrit et apporté un regard critique sur mon travail, ainsi que bien entendu Qingli KOU et Anne-Marie HAGHIRI-GOSNET, mes encadrantes durant trois ans.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Qingli KOU, ma directrice de thèse. Merci Qingli pour la liberté d'action et la confiance que tu m'as accordées dès le début. Ton dynamisme et ta motivation sans faille m'ont permis d'aller toujours de l'avant et j'admire toute l'énergie que tu emploies pour implanter l'activité microfluidique au sein du labo. J'ai beaucoup apprécié ta disponibilité (même en plein rush d'enseignements) pour écouter ou pour discuter (science et autres) et tes efforts pour prendre en compte mes aspirations. La thèse, ce furent vraiment 3 années intenses, pas de tout repos avec son lot de galères et de réussites (et ce n'est malheureusement pas du 50/50 !). Je n'ai pourtant jamais regretté la décision prise au départ de reprendre le chemin de la fac pour m'engager dans cette voie. Et cela est dû en grande partie grâce à toi, pour m'avoir communiqué ton enthousiasme pour les lab-on-chip et les petites gouttes résonnantes. Voilà, un grand merci à toi !

Je remercie également Anne-Marie HAGHIRI-GOSNET, animatrice du groupe Nanoflux et co-encadrante de thèse. Merci à toi Anne-Marie, pour l'accueil au sein du groupe Nanoflux : je n'ai jamais eu l'impression d'être un exogène mais au contraire je me suis toujours senti comme un membre à part entière, 100% brand LPN ! Ton coaching dynamique, ta bonne humeur, ton attitude toujours positive ont été des moteurs tout au long de ces trois années. Encore merci !

Mes plus sincères remerciements vont également à Lin CHEN, Chujun WANG et Julien SOTO-VELASCO, qui ont chacun leur tour effectué un stage à l'ISMO. C'est agréable de partager un même objectif, les longues séances de manipes et les problèmes !

Merci à vous trois, Lin, Chujun et Julien, vous reconnaîtrez dans ces pages tel ou tel résultat, graphe ou photo. Ce travail est en partie le vôtre.

De l'ISMO, je tiens à remercier également Thierry CHAMAILLE et Christophe LEFUMEUX du service optique pour le prêt de matériel (et pour votre patience lorsque j'ai gardé en otage certaines pièces un peu longtemps), Laurent BERGER et Julien VINCENT du département d'électronique pour leur assistance technique (et leur disponibilité, toujours prêts à rendre service), Mélanie DECRAENE et Marie-Claire PAUL de l'administration pour leur aide dans les tâches administratives au quotidien.

Mes remerciements vont également aux technologues de la salle-blanche au LPN qui m'ont aidé pour la microfabrication des puces : Christophe ROBLIN (ah ces rubans, on a fini par les avoir !), Christophe DUPUIS (grâce à tes conversations toujours pleines d'humour, les longues heures en salle litho filent), Edmond CAMBRIL et Laurent COURAUD.

Des personnes rencontrées au cours de la thèse m'ont apporté un soutien ponctuel, spécifique et cela fait du bien ! Aussi je remercie Damien BAIGL de l'ENS ULM, Patrice FERON et Yannick DUMEIGE de l'ENSSAT (merci pour votre accueil, Lannion c'est plus cool que Paris), Buntha EA-KIM de l'Institut d'Optique (merci pour votre aide spontanée) et François TREUSSART de l'ENS Cachan (merci pour la discussion de dernière minute !).

Je remercie aussi les personnes de l'ISMO du groupe Biosystème. Ceux, lointains, au bâtiment 106 : Guillaume, Marie-Pierre, Sandrine L-F, Sandrine, Karine et les thésards Pierre (merci pour les tuyaux), Lama, Viviane, Samia et Sid. J'ai été sensible à votre accueil toujours chaleureux reçu lors de mes visites occasionnelles pour préparer les solutions de colorant. Puis les voisins du bâtiment 351 : Sandrine, Claude, Erika et Sha Li, peut-être que l'on viendra chez vous maintenant faire les préparations... Et les plus proches, du 350, collègues de bureau : Seb (!) et Jinyan (bon courage pour la fin de thèse) !

Je remercie l'ensemble du groupe Nanoflux du LPN. Les permanents d'origine : Dominique, Charlie, Antoine (a.k.a Tonio ! dont l'humour évolue entre le 3è et le 7è degré, avec les grands jours quelques pointes au 9è) ; les appelés qui viennent renforcer l'équipe : André, Jean-Christophe et Gilguen, ah quel dommage que vous n'ayez pas intégré le CNRS plus tôt, cela aurait été génial de travailler ensemble ! Et aussi je n'oublierai pas Andrea (THE post-doc, mais j'espère bientôt un permanent !) et les thésards : les anciens Adrien (Captain ! et le boot camp, dur mais efficace !), Guilhem ; mes co-thésards Seb (!) et Clément (!), Jing ; et les djeuns Elsa (sympathiques les pauses cafés, on se reverra en conf mais faut qu'on s'organise mieux qu'à μ TAS...), et Anne-Claire (ah les muffins, dommage que l'on n'ait pas commencé la thèse ensemble), Issam, bon courage à vous trois pour la suite.

Un merci tout spécial à mes deux compagnons de thèse du début à la fin : Seb et Clément. Difficile d'imaginer un trio plus différent que le nôtre et pourtant je suis très heureux d'avoir traversé ces 3 années ensemble pour partager les bons moments comme les moins bons : les discussions politiques, le classement de F1, les virées en conf, le rush

des deadlines MNE, les apéritifs scientifiques, les JdTs, les pauses cafés et les pauses clopes, les sessions salle-blanches... Bonne chance à vous deux pour la suite.

Dans la même lignée, j'en profite pour remercier tous les sympathiques thésards rencontrés dans les couloirs, au gré des formations ou dans les assocés : Patrick (abandonne la spectro, viens t'amuser en µfluidique !), Raphaël, Emilie, Ahmed, Rosaria (hai coraggio, e quasi finito), Aurélien, Jérôme, PM (vu nos progrès, à la prochaine thèse on grimpera du 8a+ :)).

Je remercie chaleureusement les membres du département d'Optronique de Polytech'Sud rencontrés au cours du monitorat : Patrice, Serge (merci pour toute l'aide sur les TPs), Bruno, Matthieu, Cécile D., Cécile F. Merci pour votre sympathie à tous qui crée un climat de travail très agréable.

Et enfin des personnes rencontrées hors des frontières...

... de France : le Professeur HE de Zhejiang University pour son accueil dans son groupe à Hangzhou (Xiè xie nin !) et les étudiants Mao Xiao, Peng Shenghua et Lu Min (thank you for looking after me during my staying).

...et de la physique : Claude MALVY, Liliane MASSADE responsables de l'Institut de Formation Supérieur en Biomédical, qui m'ont ouvert les portes de la biologie.

Et parce que la thèse ne s'arrête pas au laboratoire mais qu'on l'emmène avec soi dans la tête partout où l'on va, j'adresse un grand merci à mes amis qui ont suivi mes expériences : Quentin, Matthieu, Xavier, Claire, mes chers raiders Flo, Nono, François, que j'ai délaissés un peu à la fin mais grâce à vous j'ai gardé un certain équilibre (presque) jusqu'au bout, les american boys Tyler, Billy, Pat, Raj, Joe (dudes, I'm coming back !) et les frenchies Yann, Manu, c'est un peu grâce à vous deux si je suis parti en thèse (je salue d'ailleurs la NTF toute entière qui, passé le moment de surprise, m'a encouragé dans cette voie). Merci à tous ceux qui sont venus m'encourager le jour J, notamment mon Parrain, Marie-Jeanne, Céline, Emilie, Jocelyne.

Comme la thèse marque définitivement la fin du cycle étudiant, j'ai des remerciements particuliers à mes professeurs de physique Françoise et Isabelle. Fondamentalement, mon goût pour la Physique et la manière de l'appréhender se sont forgés à cette époque à votre contact, en salle de classe comme sur les pistes de ski !

Et enfin je vais terminer avec les membres de ma famille, que j'aime énormément. Mes grand-mères (et une pensée pour mes grand-pères), mes parents, ma sœur, mon frère, je ne sais comment l'exprimer : merci à vous tous, qui me supportez depuis le début...

Et la suite ? La suite, c'est l'Aventure.

En attendant, ô lecteur anonyme, je te souhaite une bonne lecture.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 Résonateurs liquides à mode de galerie et contexte microfluidique... 5	5
1.1 Introduction.....	6
1.1.1 Microrésonateurs optiques à mode de galerie à état liquide.....	6
1.1.2 Apports de la microfluidique digitale.....	10
1.1.3 Objectifs du projet.....	11
1.2 Laboratoires-sur-puce à gouttes.....	13
1.2.1 Concept du laboratoire-sur-puce.....	13
1.2.2 Réalisations en microfluidique digitale.....	15
1.3 Lasers à colorant microfluidiques.....	17
1.3.1 Sources laser accordables sur tout le visible.....	17
1.3.2 Etat de l'art des lasers à colorant microfluidiques.....	18
1.3.3 Axes de développement des lasers à colorant microfluidiques	Erreur ! Signet non défini.
1.4 Conclusion.....	23
CHAPITRE 2 Notions théoriques sur les modes de galerie, modèle de l'effet laser dans les gouttes de colorant..... 25	25
2.1 Mode de galerie.....	26
2.1.1 Mode de galerie du point de vue de l'optique géométrique.....	26
2.1.2 Mode de galerie décrit par le biais de l'eikonale.....	28
2.1.3 Facteur de qualité Q.....	37
2.2 Modèle de l'émission laser.....	40
2.2.1 Expression de la puissance laser de sortie.....	40
2.2.2 Effet de « spatial hole burning ».....	44
2.2.3 Allure du spectre d'émission d'une goutte laser.....	45
2.3 Conclusion.....	47
CHAPITRE 3 Microfabrication, banc expérimental et première réalisation 49	49
3.1 Microfabrication.....	50
3.1.1 Lithographie molle et intégration de fibres optiques.....	50
3.1.2 Fabrication des puces « microgouttes lasers ».....	51
3.1.3 Fabrication des puces « lasers à microgouttes en cavité Fabry-Perot ».....	53
3.2 Banc expérimental.....	56
3.3 Première réalisation : laser à colorant microfluidique bicouleur.....	60
3.3.1 Effet laser pour un mélange de colorants.....	60
3.3.2 Mécanisme de modulation du gain.....	61

3.4	<i>Conclusion</i>	64
CHAPITRE 4 Production de microgouttes et de microcavités optiques à état liquide		67
4.1	<i>Systèmes et paramètres physiques impliqués dans la génération de gouttes</i>	68
4.1.1	Systèmes passifs et régimes d'écoulement.....	68
4.1.2	Paramètres physiques et mouillage	70
4.1.3	Huiles	72
4.1.4	Tensioactif.....	73
4.2	<i>Premiers essais</i>	75
4.2.1	Gestion des débits.....	75
4.2.2	Qualité des canaux	76
4.2.3	Stabilité de l'émulsion et mouillage du PDMS et du verre.....	78
4.3	<i>Caractérisation des systèmes de production de gouttes</i>	81
4.3.1	Production de gouttes avec un seul générateur	81
4.3.2	Mise en série de générateurs de gouttes	88
4.4	<i>Obtention de cavités optiques à état liquide</i>	89
4.5	<i>Discussion</i>	92
4.6	<i>Conclusion</i>	93
CHAPITRE 5 Microgouttes lasers		95
5.1	<i>Principe</i>	96
5.2	<i>Résonances optiques dans les microgouttes</i>	97
5.2.1	Mise en évidence des modes de galerie	97
5.2.2	Etude de la structure des modes de galerie	99
5.2.3	Influence de la dispersion en taille et stabilité au cours de l'écoulement ...	104
5.2.4	Effet laser ou résonance de fluorescence ?.....	108
5.3	<i>Vers un couplage optique du résonateur</i>	109
5.3.1	Différentes options technologiques	109
5.3.2	Réalisations	113
5.4	<i>Discussion</i>	115
5.4.1	Comparaison avec l'état de l'art.....	115
5.4.2	Perspectives	118
5.5	<i>Conclusion</i>	120
CHAPITRE 6 Microgouttes en intracavité laser Fabry-Perot		123
6.1	<i>Goutte passive en intracavité laser</i>	124
6.1.1	Mesure de pertes en intracavité	124
6.1.2	Démonstration sur des gouttes confinées	125
6.2	<i>Laser à gouttes multimode</i>	127
6.2.1	Principe.....	127

6.2.2	Caractérisations optiques.....	128
6.3	<i>Laser à gouttes monomode</i>	131
6.3.1	Premiers essais.....	132
6.3.2	Emission monomode	137
6.4	<i>Discussion</i>	139
6.4.1	Positionnement du laser à gouttes en cavité Fabry-Perot par rapport à l'état de l'art.....	139
6.4.2	Applications.....	142
6.5	<i>Conclusion</i>	143
	CONCLUSION GENERALE	145
	BIBLIOGRAPHIE	149
	COMMUNICATIONS	163

INTRODUCTION

GENERALE

Les jeux de lumière dans les gouttes forment des spectacles familiers, comme en témoignent les éclats brillants à la surface des gouttes de rosée ou bien les couleurs magnifiques d'un arc-en-ciel. Ces phénomènes reposent sur les trajets « à rebondissement » des rayons lumineux, qui pénètrent dans une goutte, se réfléchissent une ou plusieurs fois sur les parois, puis finissent par s'échapper.

Sous des conditions particulières, il est possible de piéger la lumière à l'intérieur d'une goutte. La goutte se comporte alors comme un résonateur, dit à modes de galerie, et présente des propriétés optiques remarquables. En particulier, à l'échelle microscopique, ces résonateurs exhibent des facteurs de qualité extrêmement élevés, pouvant aller jusqu'à 10^8 . De nombreuses expériences ont ainsi été menées sur des gouttes dans l'air en raison de leur fort potentiel d'applications en optique non-linéaire, traitement du signal et sonde biochimique.

Développée depuis une dizaine d'années, la microfluidique digitale s'attache à l'étude, à l'échelle microscopique, des systèmes fluidiques multiphasiques dans des canaux artificiels. Une de ses composantes majeures concerne plus particulièrement l'élaboration de gouttes par l'emploi de deux liquides non miscibles. Dans ce domaine, la microfluidique digitale ouvre de nouvelles possibilités de recherche pour l'étude de ces microgouttes en tant que cavités résonantes, notamment avec l'apport de moyens technologiques, sans précédent, d'intégration et de manipulation de ces microrésonateurs.

Au sein du groupe « Biosystèmes » de l'Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), s'est développée depuis 2003 une activité émergente, l'optofluidique, qui mêle optique et microfluidique. Les qualités optiques des microgouttes et leur fort potentiel naturel pour des applications en biologie ont fait naître le projet d'étudier ces systèmes, non plus dans l'air comme cela a été fait ailleurs jusqu'à présent, mais dans un liquide, pour les intégrer ensuite dans des laboratoires-sur-puce. Cette thèse de doctorat constitue la première pierre de ce projet, soutenu par le RTRA Triangle de la Physique. Ce travail s'est fait en collaboration avec le groupe « Nanotechnologie et Dispositifs Microfluidiques » (Nanoflu) du Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN) à Marcoussis. La microfabrication des dispositifs a été réalisée au LPN et les expériences ont été menées ensuite à l'ISMO.

L'objectif de ce travail est de concevoir et de réaliser des microrésonateurs optiques à état liquide en microfluidique digitale. Ceci ouvre des perspectives d'applications immédiates liées aux laboratoires-sur-puce, en particulier le développement de sources laser intégrées à gouttes. Comme il s'agit du premier travail sur ce projet, les possibilités associant gouttes et optique sont nombreuses. Quelques unes combinant les gouttes à des cavités résonantes classiques ont été explorées.

Le manuscrit se partage en six chapitres :

- Le premier chapitre expose d'abord l'intérêt et les avantages des microrésonateurs liquides en microfluidique digitale. Un tour d'horizon des domaines d'applications potentiels de ces microrésonateurs est ensuite effectué en présentant le concept de laboratoire-sur-puce et quelques réalisations remarquables utilisant des microgouttes. L'application finalement développée pour les gouttes étant les microlasers à colorant, un état de l'art sur ce sujet achève le chapitre.
- Le deuxième chapitre présente quelques aspects théoriques sur les modes de galerie ainsi qu'un modèle simple permettant d'expliquer l'effet laser dans des microgouttes de colorant. Il dresse les conditions particulières que doivent suivre ces microgouttes pour être des cavités résonantes. Une attention particulière est portée à l'explication de la forme des spectres d'émission laser.
- Le troisième chapitre rend compte de la microfabrication des dispositifs. Nous détaillons les techniques utilisées et le banc expérimental réalisé pour caractériser un dispositif de microfluidique digitale puis nous finissons en rapportant une expérience de prise en main du banc de mesure sur un laser à colorant microfluidique.
- Le quatrième chapitre rapporte les résultats sur la génération de gouttes en général, ainsi que celle, en particulier, de microcavités optiques à état liquide. Ce fut une composante importante du travail de thèse. Les différentes étapes relatives à l'apprentissage de la microfluidique digitale y sont donc relatées, et la caractérisation des systèmes de production de gouttes en général y est détaillée. Nous finissons ce quatrième chapitre par l'étude des conditions d'obtention de microgouttes qui peuvent agir en tant que cavités résonantes.
- Le cinquième chapitre présente une application des microcavités liquides à la réalisation de sources lasers à colorant. Les spectres particuliers des modes de galerie sont discutés.
- Le sixième et dernier chapitre présente des travaux complémentaires associant les microgouttes à des cavités lasers classiques de type Fabry-Perot. Les gouttes ne sont pas utilisées ici comme cavités résonantes mais uniquement comme vecteurs du milieu amplificateur ou d'un échantillon à analyser.

CHAPITRE 1

Résonateurs liquides à mode de galerie et contexte microfluidique

1.1 Introduction

1.1.1 Microrésonateurs optiques à mode de galerie à état liquide

1.1.2 Apports de la microfluidique digitale

1.1.3 Objectifs du projet

1.2 Laboratoires-sur-puce à gouttes

1.2.1 Concept du laboratoire-sur-puce

1.2.2 Réalisations en microfluidique digitale

1.3 Lasers à colorant microfluidiques

1.3.1 Sources lasers accordables sur tout le visible

1.3.2 Etat de l'art des lasers à colorant microfluidiques

1.3.3 Axes de développement des lasers à colorant microfluidiques

1.4 Conclusion

Ce premier chapitre présente les qualités des microrésonateurs à mode de galerie à état liquide et le potentiel de la microfluidique digitale permettant le développement de ces résonateurs.

Dans une première partie, nous décrivons les propriétés optiques des microgouttes comme résonateurs à modes de galerie liquides puis nous soulignons les limites des dispositifs de production de gouttes à l'air libre. Nous considérons alors les atouts de la microfluidique digitale pour dépasser ces limites et définissons les objectifs de thèse.

Dans une deuxième partie, afin d'illustrer la diversité et l'ampleur des domaines dans lesquels ces résonateurs pourraient être utilisés, nous présentons les laboratoires-sur-puce, face appliquée de la microfluidique, et décrivons brièvement les principales voies développées aujourd'hui utilisant des microgouttes.

Dans une troisième partie, nous nous focalisons sur les lasers à colorant microfluidiques, qui sont l'application retenue pour le travail de cette thèse. Nous faisons un état de l'art et dressons un bilan sur les principaux axes de développement de ces lasers.

1.1 Introduction

1.1.1 Microrésonateurs optiques à mode de galerie à état liquide

Des propriétés optiques remarquables

Dépourvus de miroirs, possédant des formes arrondies, déformables, les résonateurs à modes de galerie à état liquide sont des résonateurs peu ordinaires. Capturée à l'intérieur des gouttes grâce au phénomène de réflexion totale interne, la lumière tourne en rond et donne lieu à des résonances pour des longueurs d'onde précises, correspondant aux modes de galerie.

Trois aspects relatifs à la géométrie sphérique des gouttes rendent ces résonateurs propices à la génération de phénomènes optiques non-linéaires :

- la perfection de la surface permet d'atteindre des facteurs de qualité Q élevés,
- un effet de lentille convergente augmente la densité d'énergie du faisceau pompe,
- des phénomènes quantiques dans les états électrodynamiques amplifient le gain.

L'état de surface du résonateur est régi par la tension interfaciale entre le liquide qui compose la goutte et le fluide environnant. En l'absence de perturbations externes, les défauts de surface sont ainsi maintenus inférieurs au nanomètre! Les pertes par diffusion à la surface sont donc minimales. D'autre part, le système à l'équilibre adopte la forme de plus faible énergie qui coïncide ici avec une sphère parfaite [de Gennes 05]. Le système prend

ainsi naturellement une forme qui optimise le confinement optique. Ces caractéristiques permettent d'obtenir des facteurs de qualité très élevés : jusqu'à 10^8 démontrés expérimentalement pour des microgouttes d'eau contenant de la rhodamine 6G (Rh6G) [Lin 92].

Par ailleurs, étant donné que l'indice du liquide de goutte est supérieur à celui du fluide environnant, pour un diamètre très supérieur à la longueur d'onde, les dioptries courbes de la goutte agissent comme une lentille convergente sur le faisceau de pompe. L'intensité de pompe est ainsi augmentée de deux ordres de grandeur [Serpenguzel 92 J. Opt. Soc. Am B].

Enfin, les molécules constituant la goutte ne peuvent pas être considérées indépendamment de leur environnement. Leurs propriétés sont influencées par la présence de la microcavité ce qui conduit, pour les molécules de colorant, à des taux d'émission spontanée et stimulée bien plus élevés aux longueurs d'onde de résonance de la cavité [Qian 86 Science, Campillo 91].

Ces résonances sont observables dans le spectre de fluorescence des gouttes [Tzeng 84 Opt. Lett. #7, Arnold 95, Kiraz 07] mais aussi dans les spectres lasers [Tzeng 84 Opt. Lett. #11], Raman [Snow 85, Qian 85, Qian 86 Phys. Rev. Lett.] ou lors de la génération de troisième harmonique par somme de fréquences [Acker 89, Leach 90, Leach 93]. Comme les applications développées au cours de cette thèse sont axées sur les lasers à colorant, nous allons nous attarder quelques instants sur les différentes réalisations de gouttes lasers dans l'air.

Illustrations avec les gouttes lasers dans l'air

La mise en évidence d'un effet laser a été démontrée pour la première fois en 1984 avec des gouttes d'éthanol contenant de la Rh6G [Tzeng 84 Opt. Lett. #11]. Réalisées sur des gouttes de $60\mu\text{m}$ de diamètre, les expériences rapportent une structure périodique dans le spectre d'émission, décalée vers le rouge par rapport au maximum de la fluorescence et montrent que ces pics sont en fait les manifestations d'un effet laser dans les gouttes. Ces premières observations ont ensuite été renforcées par d'autres travaux sur les caractéristiques particulières des spectres qui présentent de nombreuses raies, voire plusieurs peignes de raies et ce même pour des gouttes de diamètre inférieur à $16\mu\text{m}$ [Lin 86, Lin 92, Knospe 04].

La combinaison des propriétés optiques des gouttes citées précédemment permet l'utilisation, comme sources de pompe, de lasers pulsés ou continus et rendent compte des faibles seuils lasers mesurés ($P_{\text{seuil}}=10^4\text{W}/\text{cm}^2$ en pulsé [Lin 86] et $50\text{W}/\text{cm}^2$ en continu [Campillo 91]).

Le large domaine spectral d'émission, une propriété remarquable des lasers à colorant, a été exploré en changeant la nature du solvant et la molécule de colorant. Des effets lasers ont ainsi été observés dans des gouttes d'eau, d'éthanol, d'éthylène glycol et d'octane sur

une gamme spectrale couvrant tout le visible : 390nm à 400nm avec α -NPO, 400nm à 415nm avec POPOP, 450nm à 460nm avec coumarin 460, 555nm à 600nm avec Rh6G et 620nm à 640nm avec Rh6G [Kwok 92, Lin 92, Braun 05, Azzouz 06].

Production des cavités liquides

La dynamique de recherche sur les gouttes se retrouve dans la diversité des montages optiques. La majorité de ces travaux ont été réalisés sur un train de gouttes en chute libre. Un système de pot vibrant de type Berlung-Liu avec un orifice de quelques microns permet de générer les microgouttes [Berglund 73, Lin 90]. Le train de gouttes est ensuite excité par un faisceau laser et le signal optique est récolté par un spectromètre placé à 90° du laser de pompe (Figure 1.1(a)). Des variantes plus spécialisées ont aussi été développées pour faire de l'imagerie spectrale [Chen 93, Braun 05], mais l'élément de production des microgouttes reste identique. Ce générateur est tout à fait remarquable car il permet de produire des gouttes avec une très faible polydispersion (inférieure à 0.01%) [Lin 92]. Cette propriété est l'élément clé de la méthode d'identification absolue des modes de résonance développée par Eversole *et al* [Eversole 92]. Par contre, comme le temps d'interaction entre la goutte et le faisceau laser est très faible, cela oblige à moyenniser le signal sur plusieurs minutes pour obtenir un spectre [Campillo 91].

D'autres systèmes ont été réalisés pour faire des mesures sur des gouttes uniques, retenues au bout d'une seringue [Chang 99, Pu 00 Opt. Lett. #7, Pu 00 Opt. Lett. #20] ou en lévitation [Azzouz 06].

Applications des microcavités à état liquide

En termes d'application, au-delà des seules sources lasers et des applications naturelles aux aérosols [Serpenguzel 92 Appl. Opt.], les gouttes peuvent, comme tout résonateur optique, être utilisées dans les télécommunications ou le traitement du signal. La déformabilité de la cavité est un atout puisqu'elle permet d'accorder continûment les modes de galerie sur de larges bandes ($\Delta\lambda = 30\text{nm}$ [Kiraz 08 Phys. Chem. Chem. Phys.]). Cependant l'état liquide constitue également un défi à l'intégration en vue d'un développement industriel. Leurs homologues à état solide [Chiasera 10] bénéficient d'une plus grande stabilité et robustesse.

Par contre, un atout propre aux gouttes est l'encapsulation, ce qui en fait des outils remarquables pour la chimie et la biologie. La spectroscopie [Symes 04] ou la détection d'entités biologiques dans des gouttes [Tanyeri 08] sont des voies de recherche prometteuses.

Défis futurs

Deux défis majeurs sont à relever pour l'étude des phénomènes optiques dans des gouttes et le développement d'applications :

- résoudre le problème de l'évaporation,
- développer des outils permettant de manipuler les gouttes.

Premièrement, les dispositifs à l'air libre souffrent de l'évaporation des gouttes. Du fait de leur taille microscopique, les gouttes disparaissent en quelques minutes ce qui limite le temps d'étude, perturbe les propriétés optiques et empêche tout développement sophistiqué. Différentes solutions sont envisageables pour contrer ce problème : refroidir la température pour réduire la vitesse d'évaporation, fusionner des gouttes pour compenser les pertes ou mettre l'ensemble du système sous atmosphère à la pression de vapeur saturante pour contrôler l'évaporation. La troisième solution est la seule satisfaisante [Kiraz 07] mais elle est encombrante et contraignante.

Deuxièmement, la manipulation des gouttes dans l'air est délicate. Le montage du pot vibrant de type Berlung-Liu cité précédemment n'est qu'un dispositif de production de gouttes : il n'est pas fait pour guider les gouttes éjectées. Le dispositif où la goutte est retenue à l'extrémité d'une seringue est lui-aussi limité. La lévitation seule propose une voie intéressante. Le Laboratoire de Génie Electrique de Grenoble a mis au point une plateforme composée de microaimants permettant de produire et de mettre en lévitation des gouttes. La manipulation des gouttes par diélectrophorèse est en cours d'étude [Kauffmann 09]. Il s'agit là d'une solution originale mais la technologie n'est pas simple d'accès, la maniabilité des gouttes reste à prouver et la question de l'évaporation demeure.

Jusqu'alors utilisés dans l'air, ces résonateurs pourraient également être étudiés dans de nouveaux environnements. Nous allons présenter dans la prochaine section une discipline récente, la microfluidique digitale, et analyser quelles réponses cette technologie peut apporter aux défis des microgouttes résonantes.

1.1.2 Apports de la microfluidique digitale

Définitions

La microfluidique peut être définie, selon Patrick Tabeling, comme la science qui étudie « les écoulements de fluides simples ou complexes, mono- ou multiphasiques, dans des microsystèmes artificiels, c'est-à-dire fabriqués à l'aide des nouvelles technologies ». Les volumes mis en jeu dans une puce microfluidique classique vont du picolitre au microlitre. Etant donné les débits typiques de quelques $\mu\text{L}/\text{min}$, un échantillon de 1mL peut servir à plusieurs séries d'expériences.

En mécanique des fluides, le comportement des liquides est caractérisé notamment par le nombre de Reynolds Re qui représente le rapport entre les forces inertielles et les forces visqueuses,

$$Re = \rho UL/\eta \quad (1.1)$$

avec ρ la masse volumique du fluide, η la viscosité, U la vitesse et L la longueur d'écoulement caractéristique.

Habituellement grand à l'échelle macroscopique, Re tend à devenir inférieur à l'unité dans un microcanal. Le système microfluidique n'est donc plus soumis principalement à l'inertie et à la gravité mais aux forces visqueuses (et capillaires).

La microfluidique en phase continue désigne les systèmes microfluidiques impliquant des fluides miscibles. A l'opposé, la microfluidique digitale regroupe les systèmes impliquant des fluides de différentes phases. La présence simultanée de deux phases liquides dans les canaux peut engendrer la formation de gouttes. La segmentation des phases pendant l'écoulement évoque une discrétisation qui a donné naissance au terme de microfluidique digitale.

La présence de gouttes dans les canaux change les lois d'écoulement linéaire de Stokes en phénomènes non-linéaires [Baroud 10]. La tension interfaciale γ entre les deux phases non-miscibles est une grandeur centrale du système. Le nombre capillaire Ca permet de comparer les forces de viscosités et les effets dus à la tension de surface :

$$Ca = \frac{\mu U}{\gamma} \quad (1.2)$$

avec μ la viscosité la plus importante des fluides impliqués dans le système, U est l'ordre de grandeur typique de la vitesse d'écoulement, γ la tension interfaciale entre les deux fluides.

Atouts de la microfluidique digitale

La microfluidique digitale comporte des possibilités uniques d'utilisation des microgouttes :

- des techniques de génération de gouttes en série et intégrées,
- des moyens inégalés de manipulation des gouttes,
- une grande stabilité dans le temps.

Les générateurs de goutte sur puce offrent une grande souplesse. Ils permettent de produire des gouttes en flux continu [Thorsen 01, Anna 03] ou à la demande [Galas 09]. Leur capacité de production peut atteindre plusieurs milliers de gouttes par seconde ($f_{\text{gouttes}} \sim 4\text{kHz}$, [Ahn 06]) et ils sont directement intégrés à la puce microfluidique de sorte qu'ils peuvent être combinés avec d'autres composants (mélangeurs, trieurs, vannes etc.).

Les gouttes à la sortie des générateurs ne sont pas en chute libre, livrées à elles-mêmes. Les techniques de microfabrication en microfluidique permettent de réaliser de véritables circuits, réseaux complexes bidimensionnels le plus souvent mais qui peuvent également être tridimensionnels. Le circuit microfluidique permet de guider les gouttes à des emplacements spécifiques mais ce n'est pas tout. Des méthodes sont également développées pour atteindre un degré de manipulation toujours plus élevé : fusion contrôlée de deux gouttes [Priest 06], division d'une goutte en deux parties [Link 04], double émulsion [Hennequin 09], tri à l'aide d'électrodes [Ahn 06], aiguillage des gouttes sur des rails [Dangla 10], stockage dans un tableau alvéolé 2D (sorte de « puissance 4 » microfluidique) [Schmitz 09], boîte à outils optique pour un contrôle absolu [Baroud 07, Cordero 08], matrice d'électrodes pour une maîtrise totale par électromouillage [Fair 07, Fouillet 08].

L'évaporation des gouttes est éliminée. Même si les matériaux utilisés sont perméables, le fait de plonger les gouttes dans un autre liquide prévient toute évaporation. Un système hybride microfluidique/capillaire a même été développé permettant de produire et stocker des microgouttes pendant plusieurs mois [Li 06 PNAS].

1.1.3 Objectifs du projet

Nous avons vu dans la section 1.1.1 que les microcavités à état liquide possèdent des propriétés optiques exceptionnelles (facteur de qualité très élevé, nombreux phénomènes d'optique non-linéaire observables) entraînant une grande diversité des applications. Jusqu'à présent, les études consacrées à ces résonateurs ont été réalisées avec des microgouttes dans l'air, ce qui présente un certain nombre de limitations pour des expériences de plusieurs minutes ou nécessitant un traitement plus élaboré.

La microfluidique digitale, qui consiste notamment à générer et manipuler des microgouttes, semble particulièrement bien adaptée pour l'étude physique de ces

résonateurs d'une part, et le développement d'applications multiples d'autre part. Les canaux, typiquement de quelques dizaines à quelques centaines de microns en largeur et hauteur, sont parfaitement adaptés aux dimensions des résonateurs : les sources lasers réalisées dans l'air ont des diamètres allant de $11\mu\text{m}$ [Biswas 89] à $1000\mu\text{m}$ [Azzouz 06]. De plus, malgré sa jeunesse (les premières réalisations datent de 2001 et 2003 [Thorsen 01, Anna 03]) la microfluidique digitale offre déjà des possibilités uniques de manipulation et de traitement des gouttes, sans contrainte temporelle (section 1.1.2). Ces atouts, au-delà des avantages qu'ils confèrent à l'étude optique des gouttes résonantes, doit permettre également d'intégrer et d'utiliser ces résonateurs dans les laboratoires-sur-puce. L'intérêt est immédiat : le champ d'application biochimique, qui est le plus opportun pour les microgouttes, est également le grand enjeu des applications de la microfluidique.

Le projet consiste en premier lieu à implémenter les microrésonateurs à état liquide en microfluidique digitale. A ce titre, les objectifs de ce travail peuvent être écrits comme :

- concevoir et réaliser des microcavités à état liquide en utilisant les outils de la microfluidique digitale,
- étudier les propriétés optiques de ces résonateurs à travers le développement de sources lasers sur puce,

auxquels s'ajoute par extension :

- explorer les voies connexes associant gouttes et optique.

Si la microfluidique digitale a connu un succès considérable ces dernières années, l'essentiel des travaux ont porté sur l'étude des écoulements des systèmes biphasiques ou sur des applications en biochimie. Et même si certaines réalisations impliquent des méthodes d'analyses optiques [Yadav 05, Hsieh 09], aucune n'utilise les gouttes comme cavités résonantes. Bien que hors du domaine microfluidique, le travail le plus proche a été réalisé au California Institute of Technology par le groupe américain de K. Vahala, spécialisé dans les microrésonateurs toroïdes ou discoïdaux. Hossein *et al* ont fait une étude des modes de galerie pour une goutte d'eau posée sur un piédestal dans une piscine d'huile [Hossein-Zadeh 06]. Ce travail met en évidence la présence de modes de galerie mais le dispositif expérimental n'est pas intégré et à l'instar du montage de goutte retenue au bout d'une seringue (section 1.1.1), les perspectives sont très restreintes.

Les gouttes générées en microfluidique jusqu'à présent n'ont jamais été réalisées dans la perspective de produire des microcavités optiques. Celles-ci requièrent des conditions spécifiques sur les indices optiques des liquides et la forme de la goutte, ce qui demande de repenser la génération de gouttes. Le premier travail consiste donc à étudier les systèmes de production de gouttes existants, cerner les paramètres physiques impliqués, sélectionner les matériaux appropriés, dessiner des géométries de canaux pour concevoir un générateur de cavités optiques liquides, puis le fabriquer et le caractériser.

Par la suite, les applications de ces cavités sont nombreuses. Nous avons opté pour le développement de sources lasers en raison du savoir-faire déjà présent au sein du groupe concernant les lasers à colorant microfluidiques [Kou 06, Galas 06 Thèse] ainsi que pour leur intérêt en spectroscopie. Ce travail consiste donc à générer des gouttes lasers, observer les modes de résonances et analyser les spectres.

L'expérience acquise en cours de thèse sur la production et la manipulation de gouttes permet également d'explorer d'autres voies associant gouttes et optique. En particulier, nous avons cherché en combinant des gouttes avec des lasers à colorant microfluidiques « classiques » à améliorer les propriétés de ces lasers à colorant d'une part, et à développer des méthodes d'analyse des gouttes d'autre part.

Lasers et méthodes intégrées d'analyse de gouttes sont utiles pour le développement des laboratoires-sur-puce. Afin de rendre compte de ces derniers aspects, nous allons maintenant expliciter le concept de « laboratoire-sur-puce », préciser le champ d'application « biochimique » et décrire les principales voies d'utilisation des microgouttes. Nous finirons avec l'état de l'art des microlasers à colorant microfluidiques afin de mieux cerner quelles sont les attentes et pour positionner les applications des gouttes lasers réalisées dans le cadre de cette thèse.

1.2 Laboratoires-sur-puce à gouttes

1.2.1 Concept du laboratoire-sur-puce

Un laboratoire-sur-puce est un système (partiellement) miniaturisé qui permet un traitement multitâche d'un échantillon en faible quantité, typiquement quelques nanolitres. La puce microfluidique constitue tout ou partie du laboratoire-sur-puce. En effet, un équipement macroscopique externe est bien souvent nécessaire pour opérer le système. Le défi ultime est de s'affranchir des appareils macroscopiques pour réaliser un micro-système d'analyse tout-intégré, couramment désigné sous l'acronyme anglais μ TAS pour « micro-total-analysis system ».

D'un point de vue fonctionnel, les laboratoires-sur-puce sont structurés en plusieurs briques élémentaires traitant différentes tâches (Figure 1.1). En premier vient la préparation de l'échantillon depuis son milieu de prélèvement jusqu'au conditionnement pour isoler l'analyte d'intérêt. Ensuite les éléments cibles peuvent subir plusieurs traitements. La dernière étape consiste à analyser le produit final ou l'analyte d'intérêt.

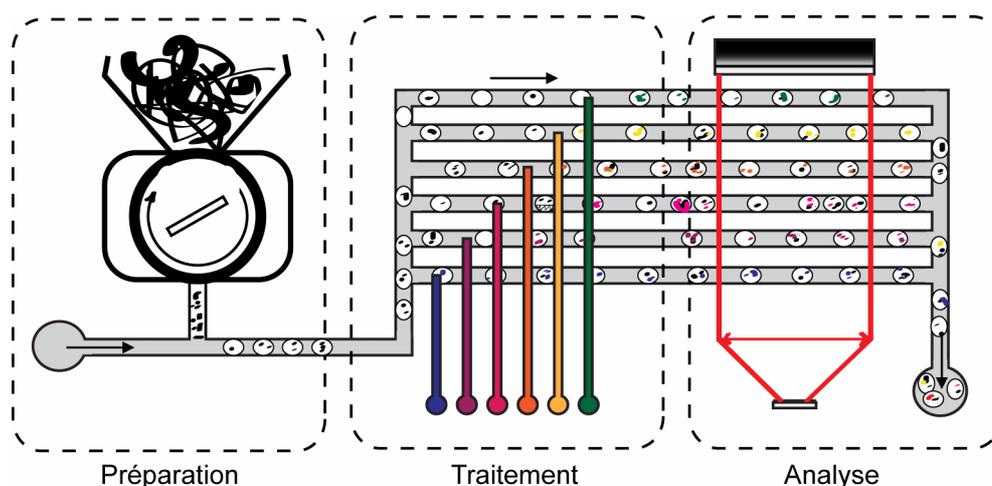


Figure 1.1 Schéma fonctionnel d'un laboratoire-sur-puce.

L'atout le plus immédiat est la réduction de la quantité de réactifs mise en jeu qui permet d'étudier des échantillons en très faible quantité, de faire de nombreux tests sur un volume donné, de réduire les coûts. L'augmentation du rapport surface à volume améliore également le rendement dans les réactions. Pour la biologie, la microfluidique offre la formidable opportunité de faire des expériences à l'échelle de l'entité biologique unique, que ce soit une cellule, une bactérie, un virus ou une molécule d'ADN.

Ces atouts ouvrent un large champ d'applications aux laboratoires-sur-puce comme en témoigne la diversité des domaines industriels concernés (Figure 1.2) :

Dans le domaine du biomédical : les laboratoires sur puces seraient utiles pour les diagnostics de premier secours et pour la thérapie. Dans les pays en voie de développement tout particulièrement, où des franges entières de population n'ont pas accès facilement à des laboratoires d'analyses, la portabilité des laboratoires-sur-puce permettrait de faire du dépistage de maladies sur le terrain [Yager 10]. En ce qui concerne l'aspect thérapeutique, deux grands axes prometteurs concernent le contrôle du processus de différenciation des cellules souches et le contrôle de la culture de tissus biologiques [Bettinger 10, Gupta 10, van Noort 10].

Dans le domaine des biotechnologies en protéomique et en génomique : la microfluidique permet de diminuer les quantités de produits utilisés. Ces domaines sont voués à avoir un grand impact industriel lorsque les techniques de séquençage seront arrivées à maturité, mais déjà des appareils utilisant des procédés microfluidiques ont vu le jour [Raindance Tech].

Pour les procédés chimiques : l'ingénierie en procédé chimique pour la synthèse de micro et nano particules, ou encore de composants hors-équilibre. Ce dernier point requiert un

degré de contrôle inatteignable avec un système macroscopique mais rendu accessible en microfluidique [Yoshida 08].

Pour la pharmacologie : la mise au point de médicaments est un procédé long sur plusieurs années et donc extrêmement coûteux. Pendant les phases de tests *in vitro*, la microfluidique pourrait être utilisée dans l'étude de la réponse cellulaire à un traitement, tout en réduisant la quantité de réactifs.

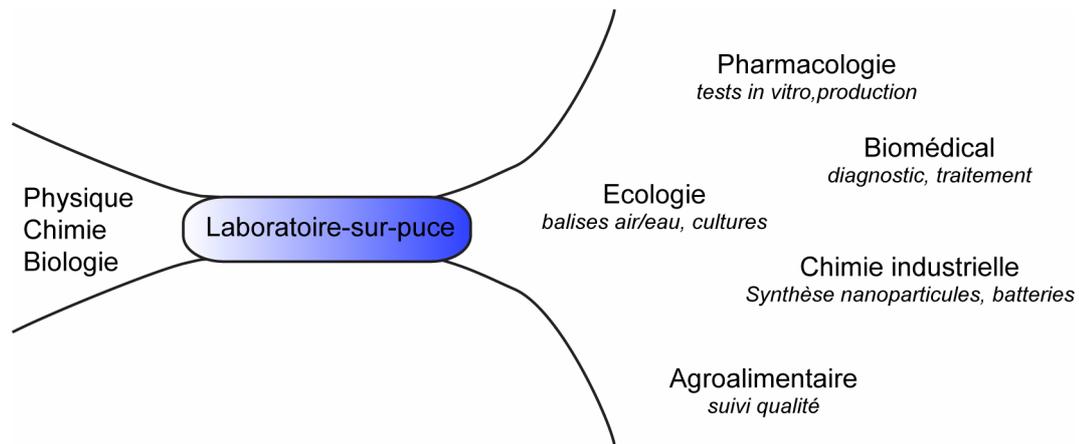


Figure 1.2 Les laboratoires-sur-puce, un outil pluridisciplinaire présentant de nombreuses applications.

1.2.2 Réalisations en microfluidique digitale

Les gouttes ont généré un intérêt bien au-delà des frontières de la mécanique des fluides, et chimistes et biologistes se sont emparés de ces petits objets pour leurs propres fins. En plus de la réduction du volume d'analyse, les microgouttes permettent de répondre à certaines carences de la microfluidique en flux continu.

Les microgouttes présentent en effet plusieurs avantages. Elle permettent notamment de :

- limiter la dispersion des réactifs,
- accéder à des temps de mélange courts (\sim ms),
- éviter les problèmes de contamination avec la paroi des canaux.

Pour un système à phase unique, les réactifs se dispersent le long du canal. De plus, du fait du rapport élevé surface sur volume, l'adsorption en surface doit être contrôlée avec soin. La formation d'agrégats peut boucher les canaux ou entraîner la contamination des microcanaux. Dans le cas des microgouttes, la dispersion est limitée, car les réactifs sont encapsulés dans le volume de la goutte. Le mélange à l'intérieur des gouttes peut être extrêmement rapide, de l'ordre de la milliseconde. Enfin, les réactifs ne sont pas adsorbés sur les parois des canaux, car ils ne sont pas en contact direct avec eux. Il existe en effet une fine pellicule d'huile qui recouvre le substrat (Chapitre 4). Cela évite d'une part la contamination de la puce et d'autre part la contamination des gouttes entre elles. Les

produits de la réaction restent à l'intérieur de la goutte, ce qui empêche les cellules ou solides issus de réactions d'adhérer aux parois.

L'encapsulation est le point clé des développements impliquant les gouttes. Des entités biologiques de toutes sortes peuvent être compartimentées dans des gouttes. Sur la Figure 1.4(I), sont montrées des capsules contenant des protéines fluorescentes GFP (a) ou une cellule unique de cancer du sein vue en fluorescence (b) ou sous éclairage normal (c) [Tan 06]. Cette facilité d'encapsulation conduit à de nombreuses possibilités en biologie : réaction d'amplification de brin d'ADN (« Polymerase Chain Reaction », PCR) et analyse génétique [Shim 09, Schærli 09] ; études de réactions biochimiques, dont un exemple remarquable concerne l'étude des conditions de cristallisation des protéines membranaires développée par le groupe d'Ismagilov à Chicago (Figure 1.4(II)) [Zheng 03, Li 06 PNAS] ; synthèse de micro et nanoparticules (Figure 1.4(III)) [Xu 05]. Les réalisations impliquant les microgouttes sont extrêmement nombreuses. Il est possible de trouver un état de l'art dans les articles de revue de Song *et al*, de Griffiths ou Theberge *et al* [Song 06, Griffiths 06, Theberge 10].

Au regard des exemples cités ici, l'utilisation de techniques optiques (fluorophores, analyse aux rayons X) montrent que les liens entre optique et microgouttes sont déjà bien établis et soulèvent d'autres possibilités sur l'analyse de gouttes comme l'analyse et le tri sur puce de différents microréacteurs pour déterminer le nombre et la nature des éléments piégés.

1.3 Lasers à colorant microfluidiques

Nous allons présenter les lasers à colorant en soulignant leurs qualités en tant que sources optiques intégrées pour les laboratoires sur puce. Nous ne rentrons pas dans le détail de la physique des lasers, ou des propriétés des lasers à colorant. De nombreux ouvrages traitent déjà ces sujets en profondeur [Siegman 85, Schäfer 90, Duarte 95].

1.3.1 Sources laser accordables sur tout le visible

Dans les lasers à colorant microfluidiques, le milieu amplificateur est une solution contenant des molécules organiques de colorant. En plus des niveaux électroniques, ces molécules présentent de nombreux niveaux d'énergie très proches les uns des autres correspondant aux différents états de rotation-vibration des molécules. L'effet laser peut avoir lieu à partir de ces niveaux en quasi-continuum, ce qui offre une plage d'émission de plusieurs dizaines de nanomètres pour un même colorant. Si l'on considère la gamme entière de colorants disponibles, la longueur d'onde des lasers à colorant peut couvrir tout le domaine du visible et même le début du proche infrarouge.

Cette propriété fait des lasers à colorant des sources précieuses pour la spectroscopie. Leur application est propice à l'analyse en biologie : l'observation du spectre d'absorption de l'eau montre en particulier une fenêtre optique sur la bande 300nm-800nm où le coefficient d'absorption de l'eau est très faible. Cela permet de limiter les pertes lors de la propagation du rayonnement dans un milieu biologique.

La miniaturisation et l'intégration des lasers à colorant en microfluidique est donc une voie prometteuse pour l'analyse optique dans les laboratoires-sur-puce. Au-delà du concept, ce qui a rendu leur mise en œuvre possible, ce sont les techniques de microfabrication en salle blanche et de manipulation des liquides offerts par la microfluidique. La circulation du colorant est le point essentiel du développement des microlasers à colorant. Premièrement, la possibilité de renouveler le milieu amplificateur par circulation continue de la solution de colorant dans les microcanaux permet d'éviter le photoblanchiment. Deuxièmement, et c'est là le point essentiel, le fait de pouvoir changer à volonté de solution, que ce soit le solvant, la concentration ou le colorant, donne la possibilité d'accéder à tout le potentiel d'accordabilité des lasers à colorant.

1.3.2 Etat de l'art des lasers à colorant microfluidiques

Nous allons faire l'état de l'art des lasers à colorant microfluidiques en nous limitant aux travaux antérieurs à septembre 2007. Les réalisations postérieures sur les lasers microfluidiques, publiées en cours de thèse entre septembre 2007 et septembre 2010, sont présentées dans les parties « Discussion » des chapitres 4 et 5 et comparées à nos résultats.

Nous ne traitons pas des lasers implémentés en microfluidique qui n'utilisent pas de colorant ou encore des microlasers à colorant hors microfluidique. Cette dernière catégorie est brièvement présentée en préambule dans l'article de revue de Li et Psaltis consacré aux microlasers à colorant microfluidiques [Li 08]. Dans la suite du manuscrit, certains de ces travaux seront évoqués ponctuellement pour souligner des méthodes alternatives ou pour comparer les performances.

Afin de rendre compte de la recherche sur les lasers à colorant microfluidiques, les différentes réalisations sont évoquées à travers trois axes : les architectures des cavités qui sont liées aux différentes technologies de microfabrication, les caractéristiques optiques et les applications.

Architectures

Les réalisations de lasers à colorant microfluidiques sont basées sur des cavités Fabry-Perot linéaires, des cavités Fabry-Perot en anneau et des systèmes type « Distributed Feed Back » (DFB).

La première réalisation de laser à colorant microfluidique a été démontrée en 2003 par Helbo *et al* [Helbo 03]. Le milieu à gain s'écoule dans un canal microfluidique en résine SU8. La cavité optique est constituée de deux miroirs métalliques plans horizontaux situés en bas et en haut du canal. Il est possible d'incorporer d'autres composants, tels qu'un mélangeur [Bilenberg 06] mais la résine SU-8 n'est pas le matériau le plus avantageux, cela pose notamment des problèmes d'étanchéité. D'autres cavités linéaires ont été fabriquées avec des fibres optiques aux extrémités clivées et métallisées [Kou 03, Kou 06, Galas 06 Appl. Phys. Lett.]. Cette technique est avantageuse du fait de la facilité de mise en œuvre et de mise en application de ces lasers. En effet, la microfabrication consiste en deux étapes très simples : la métallisation de fibres optiques d'une part et le moulage des canaux et des emplacements pour les fibres d'autre part. Il est aussi possible de constituer un stock de miroirs ce qui réduit la fabrication d'un microlaser à la simple technologie de lithographie molle. Enfin, l'emploi du PDMS permet facilement l'intégration d'autres composants microfluidiques et l'émission horizontale permet d'exploiter le faisceau laser directement sur puce.

Deux schémas de cavité en anneau ont été réalisés également : une structure hybride PDMS-SU8 [Galas 05] fabriquée à partir de la technique de lithographie molle et une puce en verre dans laquelle les miroirs et canaux sont directement usinés grâce à l'exposition à

un rayon laser femtoseconde et un traitement HF [Cheng 04]. Dans cette dernière technologie, le principal atout est l'effet 3D mais l'équipement d'un laser femtoseconde est couteux.

Une alternative intéressante concerne les systèmes DFB. Fabriqués en SU8 ou en PDMS [Baslev 05, Li 06 Opt. Exp. #2, Li 06 Opt. Exp. #22, Peroz 06, Gersborg 06, Gersborg 07 Opt. Exp.], ces lasers permettent une émission horizontale, sont compatibles avec l'intégration d'autres fonctionnalités et présentent de bonnes qualités optiques.

Caractéristiques optiques

Les critères de développement des microlasers sont l'émission monomode et la stabilité spectrale, l'accordabilité, la stabilité en intensité et le seuil de puissance de pompe.

Les premiers microlasers à colorant fabriqués coïncident avec des cavités Fabry-Perot. Leur émission est multimode [Helbo 03, Vezenov 05, Kou 06] et bien qu'il suffise de réduire la taille de la cavité, aucune publication ne relate un laser monomode dans cette configuration. Par contre, plusieurs travaux sur les lasers DFB font état d'émission monomode [Baslev 05, Li 06 Opt. Exp. #2, Li 06 Opt. Exp. #22].

L'accordabilité est réalisée par différentes méthodes. Sur une petite plage de quelques nanomètres, il suffit de varier la concentration de colorant [Galas 05] ; Sur une dizaine de nanomètres, il est possible de faire varier l'indice de réfraction du solvant ou encore de changer de cavité DFB [Gersborg 07 Opt. Exp.]. Pour de plus grands écarts, la gamme de colorants disponibles permet de sélectionner n'importe quelle longueur d'onde sur tout le visible. Un exemple de réalisation sur 60nm a été démontré de cette manière par Li *et al* [Li 06 Opt. Exp. #22].

La stabilité en intensité n'est pas souvent commentée dans les publications, aussi il est difficile de tirer une conclusion générale sur l'ensemble des microlasers à colorant. Dans le cas des systèmes DFB, Li *et al* reportent une émission laser stable sur plus de 20min [Li 06 Opt. Exp. #2] et Peroz *et al* de plusieurs heures [Peroz 06] mais cela ne renseigne que sur la présence ou non d'un effet laser, la stabilité en intensité n'est pas quantifiée. Basée sur nos propres mesures, nous estimons à 15% la variation de l'intensité des microlasers à fibres. Cette fluctuation est attribuée au laser de pompe et au jet de colorant.

Les travaux relatent des puissances seuils de 0.1 à 0.5μJ/impulsion [Galas 05, Li 06 Opt. Exp. #2] mais l'utilisation de différentes grandeurs pour quantifier le seuil brouille la lisibilité générale. Certains l'expriment en fonction de la puissance de pompe, d'autres en fonction de la puissance absorbée, de l'énergie par impulsion ou encore de l'énergie par unité de surface. Il est possible de relier certaines de ces grandeurs :

$$P_{moyenne} = \frac{E_{impulsion}}{T_{répétition}} = E_{impulsion} \cdot f_{répétition} = I_{laser} \cdot S_{spot} , \quad (1.3)$$

avec P_{moyenne} la puissance moyenne du laser de pompe, $E_{\text{impulsion}}$ l'énergie par impulsion, $T_{\text{répétition}}$ et $f_{\text{répétition}}$ la période et la fréquence du train d'impulsions ($T=1/f$), I_{laser} l'intensité du laser au niveau de la zone de pompage et S_{spot} le diamètre de la tache de focalisation du faisceau de pompe dans le milieu amplificateur. Mais il arrive souvent qu'il manque dans les publications une donnée pour faire les conversions.

Applications

Le système le plus intégré jusqu'à présent a été démontré par Balslev *et al* où microlaser, guides d'onde et photodiodes sont rassemblés sur un même substrat [Balslev 06] (Figure 1.9(a)). Ce dispositif permet de faire des mesures par absorption sur puce. Galas *et al* montrent une méthode de détection plus sensible par intracavité laser et rapportent une mesure de concentration à $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ sur des solutions aqueuses de bleu de méthylène [Galas 06 Appl. Phys. Lett.]. Cette technique utilise astucieusement le fait d'avoir la cavité optique sur puce pour insérer deux canaux à l'intérieur du résonateur : l'un pour le milieu actif à colorant, l'autre pour l'échantillon d'analyse.

1.3.3 Axes de développement des lasers à colorant microfluidiques

Au vu de l'état de l'art, pour que les lasers à colorant microfluidiques atteignent pleinement leurs capacités, trois aspects nécessitent des développements :

- l'intégration globale du système,
- la méthode d'accordabilité,
- les applications.

Il existe à l'échelle macroscopique des lasers à colorant ou des oscillateurs paramétriques optiques qui permettent d'avoir une grande accordabilité. Ces systèmes sont plus onéreux que les puces microfluidiques, ce qui laisse un intérêt certain aux microlasers à colorant, même avec leur équipement annexe. Mais il ne faut pas se contenter de cet état et il est intéressant de pousser plus avant le concept d'intégration totale du système. En effet, l'intégration et surtout la compacité du système global définissent la portabilité qui à son tour détermine le type d'utilisateur. Il y a donc un lien entre la taille et l'utilisation. Un équipement encombrant ne quittera pas le laboratoire d'analyse. Une mallette pourra être utilisée par un spécialiste mobile ou un particulier à la maison, tandis qu'enfin une simple puce est accessible à tout le monde. Il est donc intéressant d'obtenir le système le plus compact possible.

Deux éléments sont directement concernés : le pousse-seringue et le laser de pompe. L'activation des fluides n'est pas le plus critique, on peut imaginer comme substitut un pompage péristaltique [Galas 05], par capillarité [Gersborg 07 Opt. Exp.] ou simplement utiliser la diffusion [Gersborg 07 Appl. Phys. Lett.]. L'intégration du laser de pompe est plus significative. Les lasers de pompe sont généralement des Nd:YAG pulsés doublés en fréquence. Ceux que nous utilisons sont peu encombrants, la tête laser et l'alimentation électrique (sans tenir compte des batteries) tiennent dans un volume d'environ $15 \times 10 \times 10 \text{ cm}^3$. Ce volume est déjà compatible avec le format « mallette », mais un effort pour intégrer la pompe directement sur puce serait appréciable. Cela signifie abaisser le seuil du laser microfluidique pour espérer un pompage par diode ou bien envisager une méthode de pompage alternative. Cet axe de recherche est traité dans notre groupe par Sébastien Méance, qui travaille sur une méthode de pompage par électrochimieluminescence [Méance 11]. Non seulement gagner de l'espace permettrait d'ajouter d'autres composants et d'augmenter la portabilité mais cela permettrait aussi d'abaisser le coût en supprimant le recours à un laser pour pomper le milieu à gain.

Les lasers à colorant ont un énorme potentiel d'accordabilité. Différentes méthodes ont jusqu'à présent été mises au point pour montrer qu'il est possible de couvrir tout le visible. Mais il reste un point souvent négligé, à tort : la fréquence de commutation de la longueur d'onde. Cet aspect est essentiel pour réaliser un outil d'analyse performant. Avoir un système qui permette de balayer rapidement le spectre permet de faire une grande diversité

d'analyses de manière approfondie. De ce point de vue, les méthodes actuelles sont relativement peu pratiques (changement de solutions ou de cavités) et le temps de commutation, de l'ordre de quelques secondes [Galas 05], est très lent.

Enfin, les travaux sur les applications des lasers microfluidiques sont à ce jour peu nombreux. Même s'il reste plusieurs points techniques à améliorer avant d'obtenir des microsystèmes tout intégrés, il est nécessaire de faire un effort pour développer les applications. Confronter l'instrument d'analyse à la réalité le plus tôt possible permettra de l'affûter et de prendre en compte en amont des problèmes autres que physiques.

1.4 Conclusion

Les microgouttes peuvent se comporter comme des résonateurs optiques et présenter des facteurs de qualités très élevés. Leur étude, jusque là confinée aux microgouttes dans l'air, trouve un nouveau terrain d'exploration à travers la microfluidique digitale.

Premièrement, la microfluidique digitale offre des moyens uniques en terme de génération et de manipulation des gouttes. Ceci ouvre des possibilités quant au contrôle des systèmes optiques : variation des indices du résonateur et de son environnement, variation de la taille du résonateur, couplage entre deux gouttes ou entre un guide d'onde et une goutte.

Deuxièmement, la microfluidique digitale touche de nombreux domaines d'applications : chimie, biomédical, entreprises pharmaceutiques. Les microgouttes sont en effet des microchambres permettant l'encapsulation, le transport de composants et le criblage à haut débit. Ces qualités les rendent très prisées dans les laboratoires-sur-puce. Dans cette perspective, les gouttes résonantes peuvent trouver des applications en spectroscopie Raman ou encore dans la fabrication de nouvelles sources laser.

De ce foisonnement de possibilités résulte notre travail sur les microcavités liquides résonantes et la microfluidique digitale. Après un rappel sur quelques points théoriques concernant les modes de galerie (Chapitre 2) et la présentation des techniques de microfabrication et du banc expérimental (Chapitre 3), les résultats sur la génération de gouttes seront présentés avec une section spécialement consacrée aux résonateurs liquides (Chapitre 4). Pour finir, nous rapporterons les applications développées pour les cavités résonantes sous la forme de gouttes laser (Chapitre 5) et celles associant microgouttes et microcavité Fabry-Perot (Chapitre 6).

CHAPITRE 2

Notions théoriques sur les modes de galerie, modèle de l'effet laser dans les gouttes de colorant

2.1 Mode de galerie

- 2.1.1 Mode galerie du point de vue de l'optique géométrique
- 2.1.2 Mode de galerie décrit par le biais de l'eikonale
- 2.1.3 Facteur de qualité Q

2.2 Modèle de l'émission laser

- 2.2.1 Expression de la puissance laser de sortie
- 2.2.2 Effet de « spatial hole burning »
- 2.2.3 Allure du spectre d'émission d'une goutte laser

2.3 Conclusion

Ce chapitre énonce les éléments de théorie nécessaires à la caractérisation des modes de galerie dans un résonateur sphérique et de l'effet laser dans des gouttes de colorant.

Dans une première partie, nous faisons une brève description des modes de galerie en optique géométrique puis nous utilisons la méthode de l'eikonale. Cette méthode semi-classique permet de retrouver les principaux résultats sur les positions des modes de résonance et les différents intervalles spectraux, sans entrer dans le formalisme plus abstrait de l'approche ondulatoire.

Dans une seconde partie, nous présentons un modèle de l'émission laser dans les gouttes de colorant et analysons les implications sur la forme du spectre laser.

2.1 Mode de galerie

Les modes de galerie sont également référés en anglais sous deux appellations : *Morphology Dependant Resonances (MDR)* et *Whispering Gallery Modes (WGM)*. La première met en valeur l'importance des indices de réfraction, de la forme et de la taille du résonateur. La deuxième tire son origine d'un lieu : la galerie circulaire sous le dôme de la cathédrale Saint-Paul, à Londres, où ont été menées les premières expériences sur ce phénomène.

Depuis fort longtemps, dans cette galerie, il a été remarqué que deux personnes pouvaient s'entendre quelle que soit leur position et sans avoir besoin de crier... murmurer suffit. John William Strutt (Lord Rayleigh) identifia le phénomène de propagation guidée des ondes acoustiques le long de la paroi [Rayleigh 77] et publia en 1910 *The Problem of the Whispering Gallery* [Rayleigh 10] (il est intéressant de remarquer que cette galerie reçut la visite d'autres scientifiques d'exception, notamment Sir C. V. Raman [Raman 21]).

La première observation des modes de galerie a donc été faite en acoustique. Le phénomène en optique fut étudié par G. Mie à travers les résonances dans le spectre de diffusion de billes diélectriques sphériques [Mie 08].

2.1.1 Mode de galerie du point de vue de l'optique géométrique

Une première manière d'aborder ce phénomène est de le considérer sous l'angle de l'optique géométrique. Cette approche est justifiée en raison du diamètre des gouttes produites durant la thèse, autour de 100 μm . Cette section suit en particulier l'approche adoptée par F. Treussart dans son introduction aux modes de galerie [Treussart 97].

Sous certaines conditions, les rayons peuvent être piégés dans une goutte. Ils subissent des réflexions totales internes à l'infini (cas idéal sans perte) et définissent ainsi un mode

de galerie. Pour obtenir cette configuration, le faisceau lumineux à l'intérieur de la goutte doit se propager sous une incidence i supérieure à l'incidence critique i_c , définie par $\sin(i_c) = N_2/N_1$, où N_1 représente l'indice du liquide de goutte et N_2 celui du liquide environnant. A partir d'une source extérieure à la goutte, il est impossible de piéger un rayon par une réfraction simple du milieu 2 vers le milieu 1, mais cela peut se faire via un couplage optique. Une autre possibilité, si le milieu 1 est un milieu actif, est de générer la lumière directement à l'intérieur de la goutte. Les rayons satisfaisant la condition sur l'angle critique sont maintenus enfermés.

Les rayons successivement réfléchis pour un mode donné restent dans le même plan d'incidence. La Figure 2.1 illustre la trajectoire d'un rayon dans un mode de galerie, vue dans le plan de propagation (a) et en perspective (b).

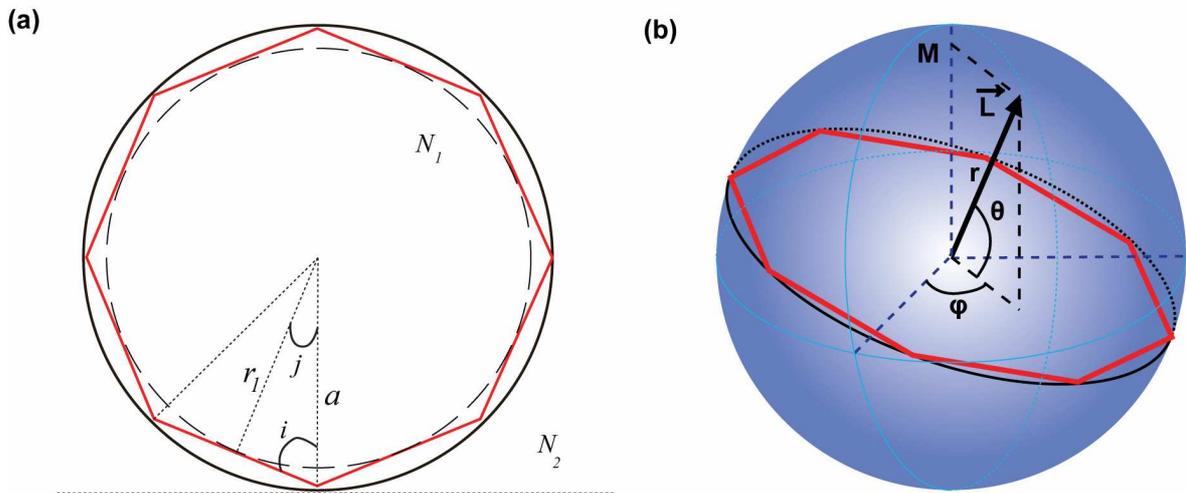


Figure 2.1 (a) Propagation d'un rayon lumineux dans un résonateur circulaire selon l'optique géométrique, définition des angles complémentaires i et j , la caustique est représentée par le cercle tracé en pointillés, (b) moment angulaire \mathbf{L} associé à un mode de galerie et sa projection M sur l'axe polaire.

Les rayons décrivent des trajectoires polygonales à ℓ sommets, de demi angle au centre $j \approx \pi/\ell$. Leur enveloppe forme un cercle de rayon $r_1 = a \cos(j)$ (dans la limite $a.N_2/N_1 < r_1 < a$, a rayon de la goutte), appelée caustique intérieure (Figure 2.1(a)). Quand l'angle d'incidence i est petit, les rayons pénètrent profondément dans la sphère. Au contraire, pour i grand, les rayons sont à l'incidence rasante et se propagent le long de la surface.

Si, à chaque tour, les rayons repassent au même point en phase, ils interfèrent constructivement (dans le sens de l'optique ondulatoire) et la lumière se trouve confinée dans un mode de galerie. D'un point de vue géométrique, dans le cas des trajectoires polygonales, la condition de retour en phase s'écrit :

$$\ell N_1 2a \sin(j) = p\lambda, \quad (2.1)$$

avec λ la longueur d'onde dans le vide et p un entier supérieur ou égal à ℓ (pour rester dans le cadre de l'optique géométrique). Dans le cas précis où $p = \ell$, et pour nos expériences ($N_I=1.436$, $a = 50\mu\text{m}$, $\lambda=600\text{nm}$, $\ell = 751$), l'équation (2.1) devient $N_I \cdot 2\pi a / \lambda = \pi / \sin(\pi/\ell) \approx \ell$. L'approximation $\sin(\pi/\ell) \approx \ell$ est équivalente à prendre le rayon de la caustique $r_1 \approx a$. Cette situation correspond donc à la limite des incidences rasantes.

Nous allons dans la prochaine section étudier une approche plus complète, qui permet de voir qu'il existe d'autres nombres caractérisant les modes et de tenir compte de la polarisation.

2.1.2 Mode de galerie décrit par le biais de l'eikonale

Dans la suite sont rapportés les caractéristiques des résonances à mode de galerie. Ces caractéristiques peuvent être déterminées à partir de l'approche eikonale ou bien de l'optique ondulatoire. Le problème du point de vue purement ondulatoire étant assez complexe, le raisonnement de l'eikonale a été privilégié. Les principales étapes de ce raisonnement sont donc rapportées afin de déterminer les indices de quantification et les positions spectrales des modes de galerie. Le développement de l'optique ondulatoire est abordé en fin de section pour ajouter une précision sur l'expression du champ \mathbf{E} asymptotique, et introduire une analogie du problème optique avec la situation d'une particule quantique plongée dans un potentiel central. Il est possible de trouver le détail des calculs et des approximations utilisées dans plusieurs ouvrages [Treussart 97, Heebner 08, Chiasera 10].

Indices de quantification

Détermination des indices

Une façon relativement simple d'obtenir les principaux résultats concernant les caractéristiques des résonances à mode de galerie est d'utiliser l'approche semi-classique de l'eikonale. La phase du champ électromagnétique S peut être définie en tout point par :

$$S(r) = \int_{r_0}^r k_0 N_I ds, \quad (2.2)$$

où l'intégrale est prise le long d'un rayon passant par les points r_0 et r , et où k_0 représente le vecteur d'onde dans le vide. Dans la limite où la longueur d'onde est courte à l'échelle des variations de l'indice $N_I(r)$, approximation dite de l'eikonale, S obéit à [Treussart 97]:

$$(\vec{\nabla} S)^2 = N_I^2(r) k_0^2, \quad (2.3)$$

qui, en coordonnées sphériques, devient :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \left(\frac{\partial S}{\partial \varphi}\right)^2 = N_I^2 k_0^2. \quad (2.4)$$

Il est possible d'écrire S en une somme de trois fonctions aux variables séparées, $S = S_1(r) + S_2(\theta) + S_3(\varphi)$ [Goldstein 80]. Deux équations régissant S_2 et S_3 peuvent directement se déduire des propriétés de conservation du moment angulaire $\vec{L} = \vec{r} \times \vec{\nabla} S$ au cours du mouvement, (valable comme la goutte est supposée parfaitement sphérique) (Figure 2.1(b)) :

$$\left(\frac{\partial S_2}{\partial \theta}\right)^2 + \frac{M^2}{\sin^2 \theta} = L^2 \quad \text{et} \quad \frac{\partial S_3}{\partial \varphi} = M. \quad (2.5)$$

En remplaçant les équations (2.5) dans (2.4), on obtient l'équation radiale :

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial r}\right)^2 + \frac{L^2}{r^2} = N_1^2 k_0^2. \quad (2.6)$$

Il s'ensuit qu'une période sur chacun des degrés de liberté correspond à un déphasage ΔS_i donné par :

$$\begin{cases} \Delta S_1 = 2Lf(N_1 k_0 a / L) - \frac{3\pi}{2} \\ \Delta S_2 = 2\pi(L - |M|) - \pi \\ \Delta S_3 = 2\pi|M| \end{cases}, \quad (2.7)$$

où $f(u) = \int_1^u \sqrt{1 - \frac{1}{y^2}} dy = \sqrt{u^2 - 1} - \arccos\left(\frac{1}{u}\right)$ et a est le rayon du résonateur. Des déphasages supplémentaires ont été ajoutés pour tenir compte des réflexions totales [Born 80] et des passages de l'onde par la caustique [Landau 69].

Un mode de galerie correspond à un retour en phase de l'onde sur elle-même ce qui conduit à imposer aux différentes phases partielles ΔS_i d'être des multiples entiers de 2π . Il en résulte la quantification d'un mode de résonance par les trois indices angulaire, azimutal et radial ℓ, m, n :

$$\begin{cases} L = \ell + \frac{1}{2} \\ M = m \\ \frac{L}{\pi} f\left(\frac{N_1 k_0 a}{L}\right) = n - \frac{1}{4} \end{cases}. \quad (2.8)$$

Domaine de variation des indices de quantification

Paramètre de taille x .

Le paramètre de taille x est une grandeur très utilisée pour caractériser les résonateurs. Il est défini par :

$$x = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (2.9)$$

avec a le rayon du résonateur et λ la longueur d'onde dans le vide.

Indice angulaire ℓ .

Par définition le moment angulaire L vaut $r_l k_0 N_1$, avec r_l le rayon de la caustique interne. Par ailleurs, du fait de la condition de réflexion totale $i > \sin(i_c) = N_2/N_1$, le rayon r_l est compris entre deux valeurs $a N_2/N_1$ et a .

Ceci conduit à l'encadrement suivant pour ℓ :

$$N_2 x < \ell + 1/2 < N_1 x. \quad (2.10)$$

Indice azimutal m .

Cet indice correspond à la projection du moment cinétique sur l'axe polaire (point M, Figure 2.1(b)). Il est ainsi encadré par :

$$-\ell \leq m \leq \ell, \quad (2.11)$$

Indice radial n .

L'indice radial n est également relié à ℓ par l'équation 2.8 ce qui conduit à l'encadrement :

$$0 < n - \frac{1}{4} < \frac{1}{\pi} \left(\ell + \frac{1}{2} \right) \left(\sqrt{N_1^2 - 1} - \arccos \frac{1}{N_1} \right), \quad (2.12)$$

Pour donner une idée des valeurs de ℓ , m et n , considérons des gouttes de diamètre 50 μm ou 100 μm d'éthylène glycol (indice $N_1=1.436$) dans de l'huile fluorée FC40 (indice $N_2=1.290$), à la longueur d'onde $\lambda=600\text{nm}$:

- pour une goutte de 50 μm de diamètre : $338 \leq \ell \leq 375$; $-375 \leq m \leq 375$; $1 \leq n \leq 27$,

- pour une goutte de 100 μm de diamètre : $676 \leq \ell \leq 751$; $-751 \leq m \leq 751$; $1 \leq n \leq 55$.

Ainsi dans notre cas, les modes ℓ sont très supérieurs à 1. Les modes d'ordres radiaux $n=1, 2, 3$ sont les modes les plus confinés, ce sont donc les modes les plus susceptibles de laser.

Spectre des modes de galerie

Positions des résonances

L'expression générale de la position des résonances en terme de paramètre de taille pour les gouttes peut être approximée par :

$$N_1 x \approx \left[\ell + \frac{1}{2} + \left(\frac{\ell + \frac{1}{2}}{2} \right)^{1/3} \left[\frac{3\pi}{2} \left(n - \frac{1}{4} \right) \right]^{2/3} - \frac{N_2 P}{\sqrt{N_1^2 - N_2^2}} \right] \left[1 + \frac{e}{3} \left(1 - 3 \frac{\ell - |m|}{\ell} \right) \right] \quad (2.13)$$

avec $P = N_2/N_1$ si le mode est polarisé TM (direction du champ \mathbf{E} parallèle au plan d'incidence), $P = N_1/N_2$ si le mode est polarisé TE (direction du champ \mathbf{E} normal au plan d'incidence), et e l'ellipticité du résonateur.

L'expression (2.13) contient deux termes : l'un dépendant de e et l'autre indépendant de e . Le premier terme donne les positions des fréquences de résonances dans le cas d'une

sphère parfaite. Il est établi pour les modes tels que n est petit ($n = 1, 2$, voire 3) et ℓ grand (supérieur à quelques centaines), à l'aide de l'équation (2.8) et en faisant un développement limité de la fonction f^{-1} [Hanumegowda 05]. Comme la sphère est parfaite, on remarque qu'il n'y a pas de dépendance en m , projection de \mathbf{L} sur l'axe (Oz), des fréquences de résonances.

Le second terme indique l'effet d'une légère ellipticité du résonateur sur les positions des résonances. En effet, les gouttes ne sont pas toujours des sphères parfaites, elles peuvent facilement se déformer. Au cours de l'écoulement, elles peuvent ainsi perdre complètement leur caractère sphérique en venant épouser la forme du canal ou lorsqu'elles rencontrent un obstacle. Dans le cas d'un système à fort nombre capillaire, la goutte subit de faibles contraintes qui entraînent une légère déformation. On peut approximer sa forme à un ellipsoïde d'ellipticité $e = (r_p - r_e)/a$, où r_p et r_e sont les rayons polaire et équatorial. En raison de cette déformation, le plan d'incidence n'est plus conservé, il s'ensuit une lente précession de l'orbite comme le montre la Figure 2.2.

Du fait de l'ellipticité, la circonférence du résonateur diffère de $2\pi a$ ce qui change la condition de résonance. A ℓ et n fixés, le déplacement relatif de la fréquence pour une valeur m fixée est donnée par [Treussart 97] :

$$\frac{\Delta V_{nlm}}{V_{nl}^0} = -\frac{e}{6} \left(1 - 3 \left(\frac{|m|}{l + \frac{1}{2}} \right)^2 \right). \quad (2.14)$$

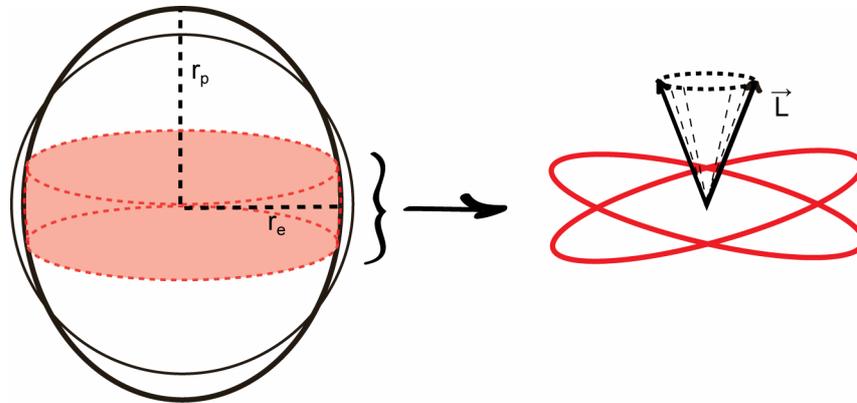


Figure 2.2 Déformation ellipsoïdale de la goutte et précession de l'orbite. Le disque rouge, à gauche, représente le volume global de l'ellipsoïde dans lequel se propage le mode de galerie. Les deux cercles entrecroisés, à droite, représentent deux trajectoires distinctes, incluses dans le disque, au cours de la précession de l'orbite.

Détermination des intervalles spectraux

L'équation (2.13) permet de dégager les principaux caractères du spectre des modes de galerie. Le plus important est la pseudo-périodicité de ce spectre vis-à-vis de ℓ , avec

$\Delta x/\Delta \ell \approx 1/N_1$, ce qui correspond, en fréquence, à un pseudo-intervalle spectral libre (ISL) qui n'est autre que l'inverse du temps mis par la lumière pour faire un tour :

$$ISL \equiv \frac{\Delta \nu}{\Delta \ell} = \frac{c}{2\pi N_1 a} . \quad (2.15)$$

Cela suggère une analogie avec un résonateur Fabry-Perot en anneau de longueur $2\pi a$, dans lequel ℓ serait l'ordre du mode longitudinal (équation (2.1)). Dans cette analogie, les nombres n et $\ell - |m|$ apparaissent comme les modes transverses.

L'écart entre deux modes de mêmes nombres quantiques et de polarisations différentes est donné par :

$$x_{n\ell}^{TM} - x_{n\ell}^{TE} = \frac{\sqrt{N_1^2 - N_2^2}}{N_1^2} , \quad (2.16)$$

qui est indépendant des nombres quantiques et est du même ordre de grandeur que l'intervalle spectral libre. Pour $N_1=1.436$ et $N_2=1.29$, on a :

$$\Delta \nu^{TM-TE} = ISL \times 0.44 . \quad (2.17)$$

Quand l'ordre radial n change d'une unité, on a :

$$x_{n+1\ell} - x_{n\ell} \approx \frac{1}{N_1} \frac{\partial x_{n\ell}}{\partial n} \approx \left(\ell + \frac{1}{2}\right)^{1/3} \times \frac{1}{N_1} \left(\frac{\pi^2}{3}\right)^{1/3} \left(n - \frac{1}{4}\right)^{-1/3} \quad (2.18)$$

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta n} \approx ISL \times \left(\ell + \frac{1}{2}\right)^{1/3} \left(\frac{\pi^2}{3}\right)^{1/3} \left(n - \frac{1}{4}\right)^{-1/3} \quad (2.19)$$

L'intervalle en fréquence correspondant est de l'ordre d'une dizaine de ISL pour $\ell \sim 700$, et décroît lorsque n augmente.

Pour $\ell \gg \ell - |m|$, la séparation en fréquence entre deux modes qui ne diffèrent que d'une unité de m , est donnée par :

$$\frac{\Delta \nu_{nm}}{\Delta |m|} = \frac{e}{\ell} \nu_0 , \quad (2.20)$$

ou encore en fonction de l'ISL :

$$\frac{\Delta \nu}{\Delta |m|} = e \times ISL . \quad (2.21)$$

La dégénérescence de Kramers entre les modes $\pm m$ (modes tournant en sens contraires) subsiste car la symétrie de révolution est en théorie préservée mais un mécanisme interne de rétrodiffusion de la lumière lève en général cette dégénérescence résiduelle [Treussart 97].

Les modes les mieux confinés radialement sont ceux de $n = 1$; angulairement, les modes les mieux confinés sont ceux pour lesquels $|m| = \ell$, c'est-à-dire dont l'extension hors du plan équatorial (en θ) est minimale. Le Tableau 2.1 donne les valeurs des

intervalles spectraux pour des gouttes d'éthylène glycol ($N_1=1.436$) dans du FC40 ($N_2=1.29$) avec deux rayons de gouttes différents (25 μm et 50 μm), deux longueurs d'onde (600nm et 665nm) et une ellipticité de 1%.

a (μm)	λ (nm)	x	l= N_1x	Intervalles spectraux entre deux modes (l,m,n)							
				$\Delta\ell=1$ (ISL)		$\Delta n=1$		$\Delta m=1$ e=1%		TE-TM	
				GHz	nm	GHz	nm	GHz	nm	GHZ	nm
25	600	261,8	375	1330	1,60	15707	18,8	13	0,016	584	0,70
25	665	236,2	339	1330	1,96	15188	22,4	13	0,020	584	0,86
50	600	523,6	751	665	0,80	9897	11,9	6,6	0,008	292	0,35
50	665	472,4	678	665	0,98	9565	14,1	6,6	0,010	292	0,43

Tableau 2.1 Intervalles spectraux pour les différents modes l, m et n et entre les polarisations TE et TM.

Les tailles ont été choisies en fonction des gouttes que nous avons produites sur puce, et les longueurs d'onde en fonction des colorants testés. Il est intéressant de noter que la densité de modes, tous modes confondus, est de l'ordre de 1 mode tous les 10 GHz/0.015nm pour une goutte légèrement elliptique ou de 500GHz/0.5nm pour une goutte parfaitement sphérique.

Le problème électromagnétique exact

L'utilisation de l'optique ondulatoire permet de retrouver l'expression des positions des modes résonnants. Il apparaît alors que l'expression 2.13 établie avec la méthode de l'eikonale a une erreur relative inférieure à 1% [Treussart 97].

Par ailleurs, l'approche ondulatoire permet également de déterminer l'expression asymptotique du champ \mathbf{E} , qui dans le cas d'un mode TE confiné ($n=1$, $\ell = |m|$) a des représentations radiale et orthoradiale très proches de gaussiennes (Figure 2.3). Son expression peut ainsi être approximée au produit de deux gaussiennes [Treussart 97] :

$$\vec{E}_{n=1,\ell,m=\pm\ell}^{TE}(\mathbf{r}) \approx E_0 A_\ell e^{-r'^2/2\delta r^2} e^{-\theta'^2/2\delta\theta^2} e^{i\ell\varphi} \vec{u}_\theta, \quad (2.22)$$

où A_ℓ est une constante de normalisation, $\delta r = \frac{\lambda}{2\pi N_1} 0.809(\ell + \frac{1}{2})^{1/3}$, $r' = r - r_{MAX}$,

$r_{MAX} = r_1 + \delta r = \frac{\lambda}{2\pi N_1} (\ell + \frac{1}{2} + 0.809(\ell + \frac{1}{2})^{1/3})$, $\theta' = \theta - \pi/2$, $\delta\theta = \frac{1}{\sqrt{\ell}}$, \vec{u}_θ vecteur unitaire de la base orthonormée $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_\varphi)$ liée aux coordonnées sphériques.

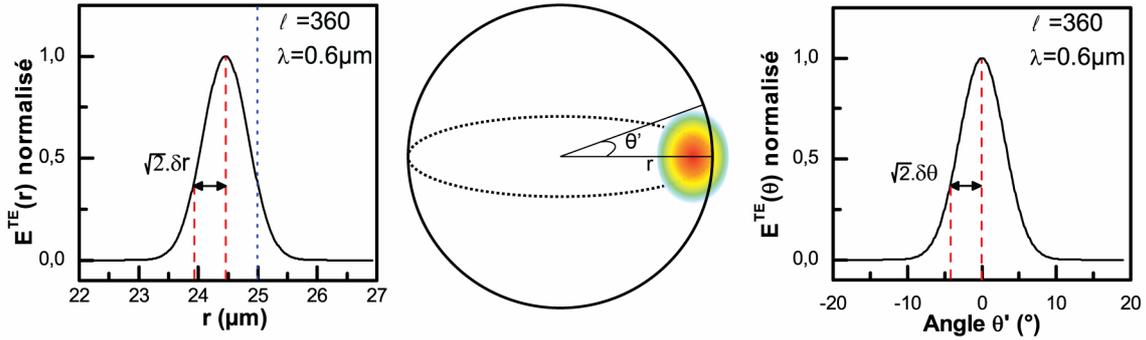


Figure 2.3 Amplitudes approximées des dépendances radiale et angulaire du mode le mieux confiné ($n=1$, $\ell = |m|$) pour un résonateur de rayon $25\mu\text{m}$: dépendance radiale à gauche approximée par une gaussienne de largeur à $1/e$ de $\sim (\ell + \frac{1}{2})^{1/3} \lambda / \pi N_1$; à droite dépendance orthoradiale, approximée par une gaussienne de largeur $2\sqrt{2/\ell}$ (radian).

Analogie quantique

Il est intéressant de faire un parallèle entre le problème d'optique et la situation d'une particule quantique plongée dans un potentiel central. La résolution par la méthode de Hansen, de l'équation de Helmholtz vectorielle à laquelle s'applique le champ \mathbf{E} , conduit à des solutions se construisant sur des fonctions f qui obéissent à l'équation radiale [Treussart 97] :

$$f''(r) + \left[N^2(r)k_0^2 - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] f(r) = 0, \quad (2.23)$$

Il s'agit d'une équation de Riccati-Bessel dont les solutions sont bien connues. Il est intéressant de remarquer qu'elle est analogue à l'équation de Schrödinger d'une particule de masse m plongée dans un potentiel effectif :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V_{\text{eff}}(r) \right] \psi(r) = E \psi(r), \quad (2.24)$$

avec $E = \hbar^2 k_0^2 / 2m$ et

$$V_{\text{eff}}(r) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[(1 - N^2(r))k_0^2 + \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right]. \quad (2.25)$$

La Figure 2.4 est la représentation graphique de l'équation 2.25 au niveau de l'interface goutte-huile. Ce pseudo potentiel prend en compte la discontinuité de l'indice de réfraction $N_1 - N_2$ à la surface de la sphère et sa courbure. Il faut noter que, à la différence du problème en mécanique, le potentiel dépend de k_0 donc de l'énergie. La valeur de l'énergie définit les deux points de rebroussement, r_1 et r_2 pour lesquels l'impulsion de la particule s'annule et qui sont associés dans l'image semi-classique aux positions des caustiques respectivement intérieure et extérieure.

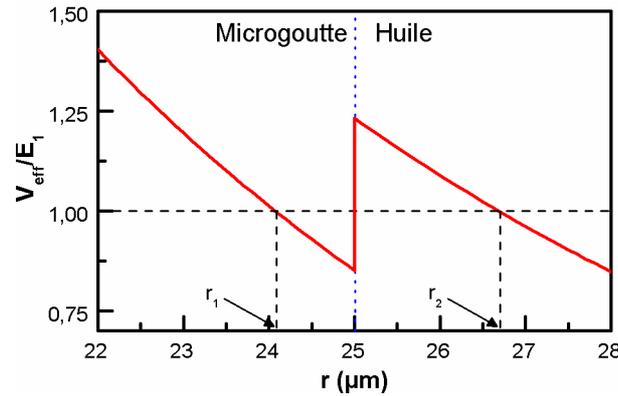


Figure 2.4 Allure du potentiel effectif V_{eff} pour la particule quantique équivalente et points de rebroussement correspondant au niveau d'énergie fondamental E_1 pour $N_1=1.43$, $a=25\mu\text{m}$ et $\ell=360$.

La fonction d'onde associée à la particule adopte des comportements très différents en fonction de r (Figure 2.5) :

- pour $r < r_1$, elle est évanescente,
- pour $r_1 < r < a$, elle est dans un état quasi-liée,
- pour $a < r < r_2$, elle est à nouveau évanescence,
- pour $r_2 < r$, elle est oscillante.

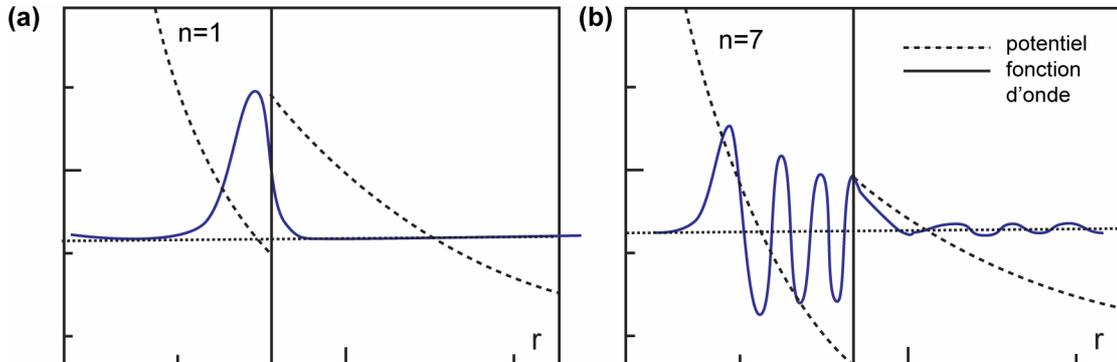


Figure 2.5 Schémas représentant la fonction d'onde normée des états quasi-liés dans le potentiel effectif V_{eff} , pour $n=1$ (a) et $n=7$ (b). La droite en trait noir plein désigne la frontière $r=a$.

Les domaines $r < r_1$ et $a < r < r_2$ sont les domaines classiquement interdits, d'où la décroissance exponentielle. La particule peut être piégée dans la « poche » de potentiel entre r_1 et a et, à la résonance, c'est-à-dire lorsque les conditions de retour en phase de la particule entre r_1 et a sont satisfaites, la particule se trouve dans un état « quasi-lié ». Puisque le domaine d'énergie associé aux états quasi-liés est borné, il n'existe qu'un nombre fini de valeurs de n accessibles. Sur la Figure 2.5(a), la fonction d'onde tracée pour $n=1$, montre un seul maximum, confiné le long de la surface tandis que sur la Figure 2.5(b), la fonction d'onde tracée pour $n=7$ présente sept extrema, le plus intense est également le

plus éloigné de la surface. Le volume total rempli par ce mode est plus grand que celui pour $n=1$. On remarque également, au-delà de r_2 , les oscillations de la fonction d'onde. La proximité de l'abaissement de la barrière (après r_2) engendre des pertes par effet tunnel. Les oscillations sont beaucoup plus importantes pour $n=7$ que pour $n=1$, ce qui correspond à l'augmentation exponentielle des pertes pour n croissant.

Visualisation des modes de galerie

La Figure 2.6 illustre schématiquement la structure des modes de galerie se propageant dans une goutte assimilée à une sphère parfaite.

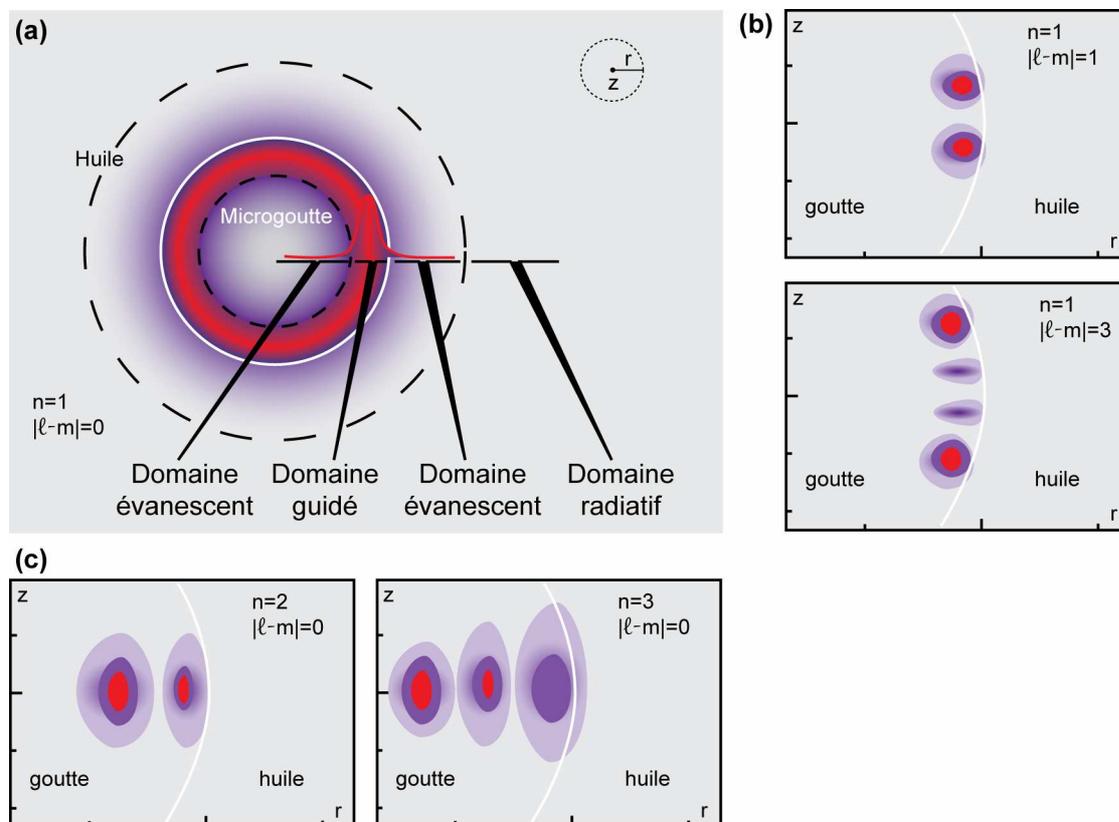


Figure 2.6 Représentations schématiques du vecteur de Poynting d'une onde se propageant dans les modes de galerie d'une goutte : pour le mode fondamental (a), pour les modes $n=1$ et différents indices m (b), pour les modes $|\ell-m|=0$ et différents indices n (c).

La Figure 2.6(a) est une vue équatoriale représentant le mode fondamental $n=1, |\ell-m|=0$. L'essentiel du champ est confiné dans un espace le long de la surface, un seul maximum est présent.

La Figure 2.6(b) montre des coupes longitudinales pour des modes $n=1$ et $|\ell-m|=1$ ou $|\ell-m|=3$. L'énergie est répartie différemment selon l'angle θ . La Figure 2.6(c) enfin représente

l'énergie pour différents modes radiaux où l'on remarque des maxima localisés plus en profondeur dans la sphère.

La Figure 2.6(a) reprend également les différents régimes de propagation de la lumière : à l'intérieur du résonateur, en dessous de la caustique interne r_1 , les rayons se propagent peu, ils subissent une décroissance exponentielle correspondant à l'onde évanescente. Entre la caustique interne et le dioptre, les rayons dans les modes de galerie sont en propagation guidée et circulent sans fin dans le résonateur. Entre le dioptre et la caustique externe r_2 , à nouveau, la lumière subit une décroissance exponentielle. Par contre, au-delà de la caustique r_2 , la lumière se propage librement dans l'espace dans toutes les directions.

2.1.3 Facteur de qualité Q

Le facteur de qualité d'un résonateur est une mesure de la finesse de la résonance rapportée à sa fréquence centrale. Le facteur Q est défini formellement comme le ratio de l'énergie piégée dans le résonateur sur l'énergie perdue à chaque cycle optique :

$$Q = \omega \times \frac{\text{Energie.piégée}}{\text{Pertes.en.puissance}}. \quad (2.26)$$

D'autres relations utiles pour le calcul de Q sont :

$$Q = \frac{\omega}{\Delta\omega} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (2.27)$$

avec ω, ν, λ la position en pulsation, en fréquence et en longueur d'onde de la résonance, $\Delta\omega, \Delta\nu, \Delta\lambda$ leur largeur associée,

$$Q = mF, \quad (2.28)$$

avec m un entier tel que $\omega T_R = m2\pi$ (T_R est le temps que met l'onde pour faire un cycle) et F la finesse du résonateur.

Pour comprendre la signification physique du facteur Q , nous considérons le nombre de cycles réalisé par l'énergie dans le résonateur avant d'être atténuée d'un facteur $1/e$. Si nous définissons $N_{1/e}$ comme le nombre de cycles au bout duquel on atteint cette situation, on obtient [Heebner 08]:

$$Q = \omega T_R N_{1/e}. \quad (2.29)$$

Q apparaît ainsi comme le nombre d'oscillations du champ avant que l'énergie ne soit atténuée d'un facteur $1/e$.

Pour un résonateur à mode de galerie isolé (sans couplage optique), le facteur de qualité intrinsèque Q_0 est défini par trois différentes sources de pertes indépendantes : les pertes par diffraction, les pertes par absorption et diffusion en volume, et les pertes par absorption et diffusion en surface auxquelles sont associés les facteurs de qualité Q_{diff} , Q_{vol} et Q_{surf} respectivement. Q_0 est relié à ces facteurs par la relation :

$$Q_0^{-1} = Q_{\text{diff}}^{-1} + Q_{\text{vol}}^{-1} + Q_{\text{surf}}^{-1}. \quad (2.30)$$

Les pertes par diffraction sont liées à la courbure de la surface. Elles sont donc inhérentes à la taille de la goutte quel que soit le matériau. Elles correspondent aux fuites d'énergie à travers la barrière de potentiel (Figure 2.4). Le champ associé au mode de galerie redevient propageant au-delà de la caustique extérieure (Figure 2.6(a)). En utilisant l'approche semi-classique, il est possible de déterminer Q_{diff} [Treussart 97] :

$$Q_{diff} \approx x \exp \left[2 \left(\ell + \frac{1}{2} \right) g \left(\frac{x}{\ell + \frac{1}{2}} \right) \right]. \quad (2.31)$$

avec $g(y) = -\sqrt{1-y^2} + \operatorname{arccosh}(1/y)$, x le paramètre de taille et ℓ l'indice angulaire.

En utilisant l'équation (2.13), on peut montrer la dépendance de Q_{diff} en n et en polarisation TE ou TM. Il apparaît que Q_{diff} décroît lorsque n augmente et que, pour un mode donné, le facteur de qualité associé à la polarisation TE est légèrement meilleur que celui associé à TM (\sim facteur 2).

La Figure 2.7 tracée avec l'équation 2.31 montre l'évolution de Q_{diff} en fonction du paramètre de taille x puis est retracée pour différents rayons de gouttes et pour les indices $N_1=1.436$, $N_2=1.29$.

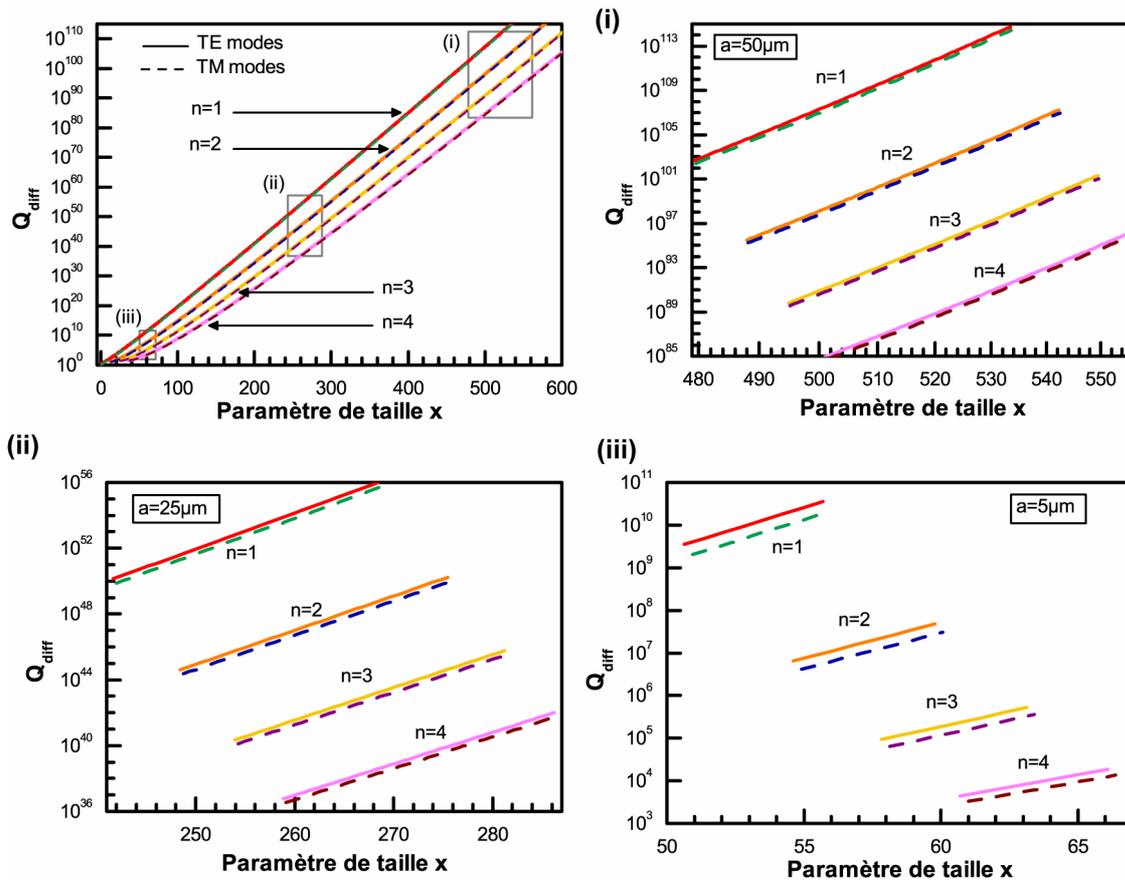


Figure 2.7 Dépendance de Q_{diff} en fonction du paramètre de taille puis pour différents rayons de gouttes $50\mu\text{m}$ (i), $25\mu\text{m}$ (ii) et $5\mu\text{m}$ (iii).

Il apparaît tout de suite des valeurs gigantesques pour les facteurs de qualité. Pour une goutte de $100\mu\text{m}$ de diamètre, dans le mode le mieux confiné ($\ell \sim 737$ et $n=1$) à la longueur d'onde $\lambda=600\text{nm}$, d'après l'équation 2.31, Q_{diff} vaut 10^{112} , et pour une goutte de $50\mu\text{m}$ ($\ell \sim 365$ et $n=1$) Q_{diff} reste toujours très élevé à 10^{50} . Cependant dès que l'on augmente l'ordre radial, Q_{diff} chute considérablement. Pour $n=10$ et $\ell \sim 665/310$ (pour garder le même domaine de x), Q_{diff} vaut $10^{62}/10^{19}$ pour des gouttes de $100/50\mu\text{m}$ de diamètres. Aux faibles ordres radiaux, les pertes par diffraction sont donc très faibles. Elles deviennent importantes pour de plus petites tailles de gouttes. Pour $n=1, \ell \sim 70$ et $a=5\mu\text{m}$, Q_{diff} vaut 10^{10} .

Les pertes par absorption et diffusion en volume sont associées à l'absorption du matériau et à la diffusion Rayleigh occasionnée par les impuretés et les inhomogénéités d'indice. Q_{vol} s'écrit [Chiasera 10] :

$$Q_{vol} = \frac{2\pi N_1}{\lambda\alpha}, \quad (2.32)$$

avec α le coefficient d'absorption en m^{-1} .

Pour les expériences menées, l'absorption du solvant (éthylène glycol) est négligeable. On ne prend en compte que l'absorption du colorant dilué. Pour de la Rh6G diluée à 10^{-4}mol.L^{-1} , à 580nm , le coefficient d'extinction α vaut 3m^{-1} [Lin 92] ce qui conduit à un facteur de qualité $Q_{vol} \approx 5 \cdot 10^6$.

Les pertes par absorption et diffusion en surface sont liées à la « rugosité » de la surface de la goutte et à la présence d'un liquide environnant. Dans la mesure où le liquide est peu absorbant à la longueur d'onde considérée, les pertes par absorption en surface peuvent être négligées. Pour les pertes par diffusion, Q_{surf} peut être évalué à [Braginsky 89]:

$$Q_{surf} = \frac{3\lambda^2 \ell^{10/3}}{16\pi^5 \sigma^2 N_1^2 n^{5/2}}, \quad (2.33)$$

avec σ l'écart type de la taille des inhomogénéités. La Figure 2.8 représente l'allure de Q_{surf} en fonction de ℓ pour différents indices n et avec les paramètres : $\sigma = 0.1\text{nm}$ (l'état de surface d'une goutte dans un autre fluide est très lisse, de l'ordre de l'angström), $\lambda=600\text{nm}$, $N_1=1.436$. La droite en pointillée montre que pour les faibles ordres radiaux, $n=1, 2$ ou 3 , Q_{surf} dépasse 10^{12} .

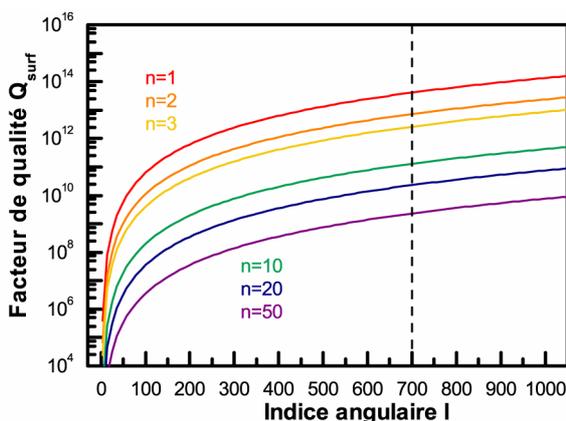


Figure 2.8 Evolution de Q_{surf} en fonction de l'indice angulaire l et pour différents indices radiaux n .

En conclusion, la théorie prévoit que les pertes dominantes sont celles dues à l'absorption du matériau : $Q_{diff} \gg Q_{surf} \gg Q_{vol}$. Les pertes liées à la diffraction interviennent seulement pour les gouttes de moins de $10\mu\text{m}$ de diamètre. Cependant dans le cas d'un effet laser dans une goutte d'eau et de Rh6G dans l'air, il a été montré $Q_{diff} \sim 10^7$ avec l'utilisation d'un laser pompe pulsé et $Q_{diff} \sim 10^8$ avec un laser pompe continu [Lin 92], ce qui signifie qu'il y a une saturation de facteur de qualité Q_{diff} . Dans le cas d'une excitation du milieu actif par un faisceau de pompe dans l'air, des perturbations dans la forme de la goutte et l'indice sont à l'origine de cette limitation [Lin 90]. En tenant compte de cet aspect pratique, l'ordre d'importance des facteurs de qualité devient : $Q_{surf} \gg Q_{diff}, Q_{vol}$ (la comparaison de Q_{diff} et Q_{vol} est ensuite fonction du paramètre de taille et des ordres radiaux considérés).

Ces facteurs de qualités sont un atout pour l'émission laser. Nous allons voir dans la section suivante un modèle qui rend compte de l'émission laser dans des gouttes de colorant.

2.2 Modèle de l'émission laser

L'objectif de cette partie est de donner un modèle simple pour expliquer qualitativement l'effet laser dans les gouttes et la forme du spectre d'émission. Ce modèle a été développé par Lin *et al* pour le cas de microgouttes laser dans l'air [Lin 92]. Nous en restituons les grandes étapes tout en l'adaptant à nos expériences.

2.2.1 Expression de la puissance laser de sortie

Modèle pour une cavité linéaire

Nous adaptons ici les bases d'un modèle unidimensionnel développé pour des cavités Fabry-Perot linéaires [Yariv 75].

Soit P_e la puissance émise de la lumière stimulée dans le milieu actif et P_s la puissance de sortie. P_e peut être exprimée à partir des paramètres du laser et P_s être reliée à P_e pour donner les équations :

$$P_e = 2I_s A_n (L + T) \left(\frac{g_0}{L + T} - 1 \right) \quad (2.34)$$

$$P_s = P_e \left(\frac{T}{L + T} \right) = 2I_s A_n T \left(\frac{g_0}{L + T} - 1 \right). \quad (2.35)$$

avec g_0 le gain petit signal, L les pertes internes de la cavité, T la transmission du miroir de sortie et A_n l'aire de la section efficace du n -ième ordre. En considérant la circonférence de la goutte comme étant la longueur de la cavité, on peut approximer l'aire du mode A_n à $A_n \approx V_{N_1} / 2\pi a$ où V_{N_1} est le volume du mode. Comme V_{N_1} est relié au volume V de la goutte par la relation $V_{N_1} / V = 1/D^{1/2} N_1^2$ avec D la dégénérescence de la résonance ($D = 2\ell + 1$), l'expression de A_n se réécrit : $A_n \approx 2a^2 / 3D^{1/2} N_1^2$.

Adaptation du modèle au microrésonateur à état liquide

Dans un premier temps, on suppose que les modes de galerie qui lasent, sont indépendants les uns des autres et, que les équations 2.34 et 2.35 décrivent correctement le comportement individuel des modes de galerie. A la fin de cette section, l'hypothèse selon laquelle chaque jeu de modes dominants a accès à une source de gain indépendante est discutée.

Les grandeurs g_0 , L , T correspondent à un aller-retour de la lumière dans la cavité. Dans le cas d'une cavité laser conventionnelle, L et g_0 peuvent être évalués à partir de l'absorption des matériaux et des données de section efficace publiées. Cependant, les microgouttes peuvent présenter de forts effets électrodynamiques quantiques et le gain peut être augmenté de plusieurs ordres de grandeur aux longueurs d'onde des modes de galerie [Campillo 91].

En effet, la fluorescence d'un atome ou d'une molécule est influencée par la présence de la microcavité. Les effets électrodynamiques quantiques liés à la cavité modifient la densité finale des états pour l'émission spontanée. Les états finaux ont lieu pour les transitions d'énergie aux fréquences des modes de galerie inclus dans le spectre de fluorescence du matériau brut. Ceci donne lieu à une amplification par un facteur κ de la fluorescence aux fréquences des modes de galerie et à une inhibition en dehors des résonances [Purcell 46].

Pour un mode de galerie donné, ce facteur influe sur le gain petit signal et sur l'intensité de saturation I_s . Le gain est multiplié par le facteur κ tandis que l'intensité de saturation, qui est inversement proportionnelle au gain, se trouve divisée par le même facteur κ . Le facteur d'augmentation κ habituellement approximé par $\kappa \approx 3DQ\lambda^3 / 4\pi^2 V_{N_1}$ [Lin 92], ne peut être utilisé dans le cas des microgouttes, car la largeur de raie d'un mode de galerie $\delta\nu_{WGM}$ est

plus fine que celle de la transition homogène $\delta\nu_{LH}$ [Symes 04]. Il faut en effet spécifier deux situations en fonction de l'intervalle spectral libre $\Delta\nu_{WGM}$ [Symes 04] :

$$- \Delta\nu_{WGM} > \delta\nu_{LH} > \delta\nu_{WGM} \text{ auquel cas } \kappa = \frac{\Delta\nu_{WGM}}{\delta\nu_{LH}}, \quad (2.36)$$

$$- \delta\nu_{LH} > \Delta\nu_{WGM} \text{ qui conduit à } \kappa \approx 1. \quad (2.37)$$

Etudions maintenant l'expression de T . Comme il n'y a pas de miroir de sortie dans les gouttes, T n'est pas une transmission et doit être redéfini. Nous avons vu dans la section 2.1.2 qu'au-delà de la caustique r_2 , le champ E redevient propagatif. La lumière qui fuit du résonateur correspond à cette fraction oscillante qui franchit la barrière de potentiel (Figure 2.4). Elle est donc caractérisée par le facteur de qualité Q_{diff} , défini dans la section 2.1.3, qui quantifie les pertes par diffraction. Q_{diff} est relié à T par $T = 2\pi N_1 x / Q_{diff}$ [Lin 92].

Réécriture de l'expression de la puissance de sortie

Par conséquent les équations 2.34 et 2.35 peuvent être réécrites en introduisant Q_{diff} et en remplaçant g_0 par κg_0 et I_s pas I_s/κ :

$$\frac{P_e}{2I_s A_n g_0} = 1 - \frac{L}{\kappa g_0} - \frac{2\pi N_1 x}{Q_{diff} \kappa g_0}, \quad (2.38)$$

$$\frac{P_s}{2I_s A_n g_0} = \left(\frac{2\pi N_1 x}{Q_{diff} \kappa g_0} \right) \left(\frac{1 - L/\kappa g_0 - 2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0}{L/\kappa g_0 + 2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0} \right). \quad (2.39)$$

La Figure 2.9 montre l'évolution de la puissance émise et de la puissance de sortie normalisées en fonction du paramètre $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0$. Ce qui est frappant au premier abord, c'est que la puissance émise n'est pas sensible à $L/\kappa g_0$ contrairement à la puissance de sortie.

Un effet laser peut avoir lieu lorsque le gain dépasse les pertes, soit pour les points tels que $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0 < 1 - L/\kappa g_0$. Les axes des abscisses des Figure 2.9(a-b) représentant la quantité $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0$, les points sur la partie gauche des graphes correspondent à des gains qui excèdent largement l'ensemble des pertes.

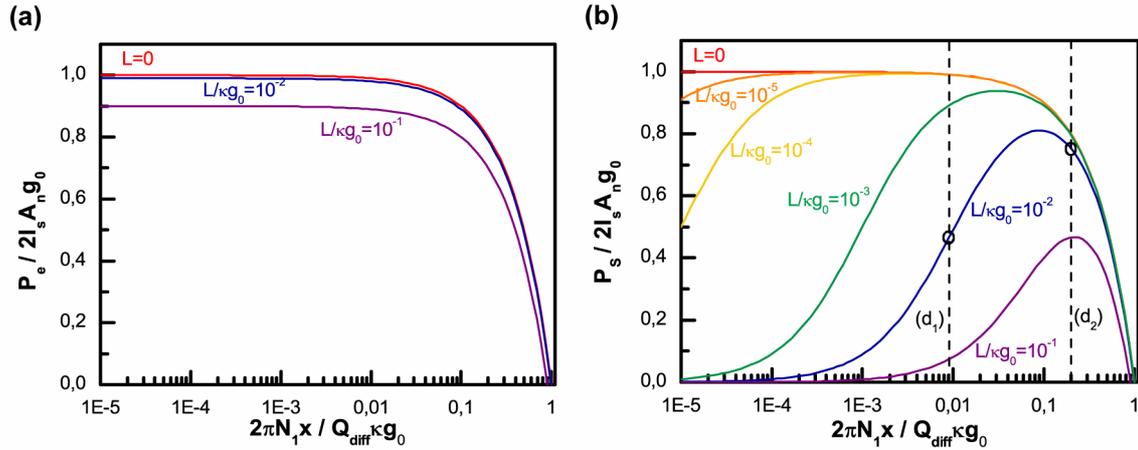


Figure 2.9 Evolution de la puissance émise normalisée (a) et de la puissance de sortie (b) en fonction du paramètre $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0$.

Généralement, lorsque la goutte n'est pas en résonance avec la pompe, des régions de hautes intensités sont localisées sur la face avant et la face arrière de la goutte [Symes 04]. Les intensités sont égales à l'intensité incidente augmentée d'un facteur 100 et 300 pour les faces avant et arrière. Le premier effet est dû aux ondes réfractées qui sont partiellement réfléchies et renvoyées vers la face d'entrée. Le second est attribué à un effet de lentille convergente en raison de la forme convexe de la goutte d'indice supérieur au milieu environnant. A de faibles intensités, la répartition spatiale des molécules de Rh6G excités révèle ces points chauds.

A de plus fortes intensités cependant les impulsions excitatrices sont suffisantes pour créer une inversion de population uniforme dans toute la goutte. Comme nous utilisons un laser de 25mW qui délivre des impulsions de 0.5ns que l'on focalise sur une zone inférieure à 200 μ m de diamètre, la densité d'énergie est de l'ordre de 10mJ/cm² ce qui correspond à 4.2 10¹⁶ photons/cm². La section efficace d'absorption pour la Rh6G étant de 3.10⁻¹⁶cm², cela assure l'excitation de toutes les molécules de colorant dans la goutte.

Par ailleurs, si pour les points de fonctionnement du laser les inégalités $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0 \ll 1$ et $L / \kappa g_0 \ll 1$ sont vérifiées, l'équation 2.39 peut être réécrite selon :

$$P_s = 2I_s A_n g_0 \left(\frac{1}{Q_{diff}} \right) \left(\frac{1}{L/2\pi.m.x + 1/Q_{diff}} \right) \quad (2.40)$$

et l'on reconnaît la formule donnant le facteur de qualité global (équation 2.30 avec Q_{surf} négligé) d'où :

$$P_s = 2I_s A_n g_0 \left(\frac{Q}{Q_{diff}} \right). \quad (2.41)$$

La puissance de sortie varie avec le facteur de qualité global Q du résonateur relativement au facteur de qualité Q_{diff} lié aux pertes par diffraction.

Application au cas de gouttes de glycol dans l'huile FC40

Prenons des gouttes de 100µm de diamètre, d'éthylène glycol ($N_1=1.436$ à 600nm) contenant de la Rh6G (à 10^{-4} mol/L) et baignant dans du FC40 ($N_2=1.29$). En l'absence de blanchiment de l'absorption, L/g_0 varie de 0.1 à 570nm à 10^{-3} au-delà de 620nm et le gain petit signal g_0 varie alors de $5 \cdot 10^{-3}$ à 0.5 pour une concentration allant de 10^{-5} à 10^{-3} mol/L respectivement [Lin 92]. A 600nm, pour une concentration de 10^{-4} mol/L, les pertes L peuvent être évaluées à $5 \cdot 10^{-4}$ et le gain g_0 à 0.05. Considérons maintenant deux modes, l'un de facteur de qualité 10^7 et l'autre (d'ordre n supérieur) de facteur qualité $5 \cdot 10^5$.

Pour $a=50\mu\text{m}$ et $Q=10^7$ à 600nm : $x=520$; $\kappa \approx 1$; $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0 = 0.009$ et $L/\kappa g_0 = 0.01$.

Pour $a=50\mu\text{m}$ et $Q=10^5$ à 580nm : $x=540$; $\kappa \approx 1$; $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0 = 0.19$ et $L/\kappa g_0 = 0.01$.

Les deux modes vérifient bien l'inégalité $2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0 < 1 - L/\kappa g_0$ et se situent donc au dessus du seuil laser. Leurs points de fonctionnement ont été déterminés à partir de la Figure 2.9, aux intersections des droites d_1 et d_2 avec la courbe correspondant à $L/\kappa g_0 = 10^{-2}$: pour $Q=10^7$, $P_s \sim 0.5 P_e$ et pour $Q=5 \cdot 10^5$, $P_s \sim 0.75 P_e$.

Ceci montre que les modes radiaux supérieurs, bien qu'ayant un facteur de qualité plus faible de plusieurs ordres de grandeur, lasent à une puissance équivalente voire supérieure à celle des modes d'ordre inférieur.

Pour des diamètres plus faibles de gouttes, on pourrait voir l'influence du facteur κ , qui amplifierait le gain et améliorerait la puissance de sortie. Sur la Figure 2.9(b), les points de fonctionnement seraient translatés vers les abscisses plus faibles ($2\pi N_1 x / Q_{diff} \kappa g_0$ diminue) et se rapprocheraient en intensité de l'unité, car il faut changer de courbe $L/\kappa g_0$ (qui devient plus faible également).

2.2.2 Effet de « spatial hole burning »

Le « spatial hole burning » est un terme anglais traduisant une inhomogénéité spatiale dans la saturation du milieu à gain. Cet effet est à l'origine de l'émission multimode dans les microgouttes.

Les lasers à colorant présentent normalement un élargissement de raie homogène sur l'échelle de la nanoseconde, qui devrait conduire à une émission monomode. Le mode dominant, celui qui admet le plus fort gain et le moins de perte, croît et dépeuple le niveau d'énergie excité, réduisant ainsi le gain pour lui-même et les autres modes. L'état permanent est atteint lorsque l'oscillateur est à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque le gain égale les pertes. Dans ces conditions, les autres modes sont maintenus en dessous du seuil et n'engendrent pas, en théorie, d'effet laser. En pratique, nous allons voir deux effets de « spatial hole burning » qui viennent démentir cette affirmation.

Premièrement, le fait d'avoir deux ondes contrapropagatives à la même fréquence engendre une onde stationnaire dans la cavité. La Figure 2.10(a) montre une analogie avec les modes longitudinaux d'une cavité linéaire. La courbe en noir est l'intensité résultant de l'onde stationnaire d'indice ℓ . Deux pics ou deux zéros consécutifs sont distants d'une

demi-longueur d'onde. L'inversion de population suit le même motif. Pour une onde d'indice $\ell + 1$, le motif de l'onde stationnaire correspondante présentera ses maxima d'intensité aux emplacements laissés libres par l'onde d'indice ℓ (ceci est particulièrement vrai au centre de la cavité). Par conséquent, la compétition de gain entre les deux modes est réduite et les deux modes peuvent laser simultanément.

Deuxièmement, la répartition radiale du champ E varie avec l'indice n (Figure 2.10(b)). Lorsque l'indice n augmente, le nombre de maxima dans l'intensité augmente, et la pénétration du rayonnement dans le résonateur augmente également, de sorte que le pic principal s'éloigne de la surface de la sphère. De ce décalage avec l'ordre n s'ensuit la possibilité pour des modes d'ordre plus élevé d'accéder à des régions où le gain n'est pas saturé. Au final, des modes d'indices radiaux différents peuvent laser simultanément (on peut, là encore, faire le parallèle avec les modes transverses d'une cavité linéaire).

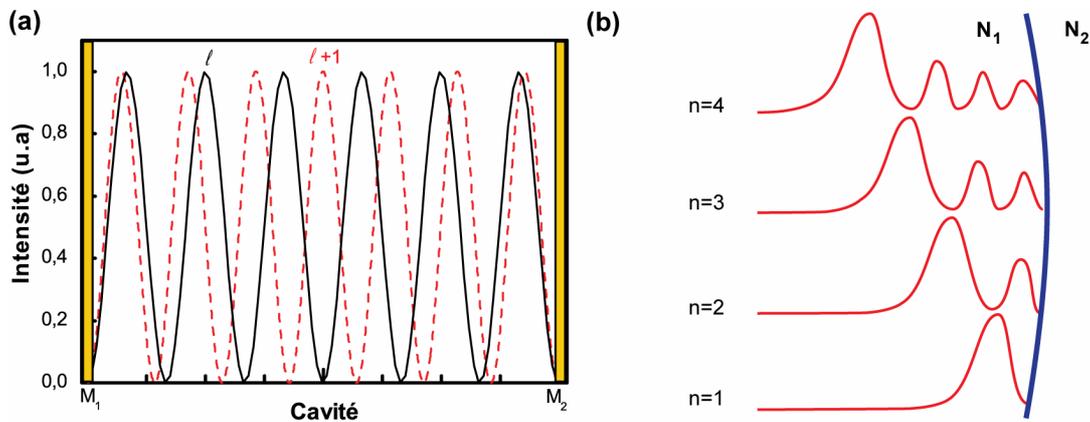


Figure 2.10 Phénomènes de « spatial hole burning » : (a) longitudinal dans une cavité Fabry-Perot, (b) radial dans un résonateur à mode de galerie.

2.2.3 Allure du spectre d'émission d'une goutte laser

La Figure 2.11 donne le mécanisme permettant d'expliquer l'allure du spectre d'émission d'une goutte laser. Sur la Figure 2.11(a) sont représentées en noir les courbes de fluorescence et d'absorption typiques d'une solution de colorant : on observe des spectres larges de plusieurs dizaines de nanomètres avec un recouvrement partiel des spectres. La présence d'absorption alors que la fluorescence atteint son maximum, engendre un décalage de la courbe de gain réel (représentée ici par la courbe rouge donnant la « fluorescence moins l'absorption ») vers les longueurs d'onde plus élevées.

Parmi les modes dont le gain petit signal excède les pertes, celui dont le facteur de qualité Q est le plus élevé, croît en intensité plus rapidement que les autres, sature le gain et domine le spectre. La Figure 2.11(b) illustre l'allure des courbes des facteurs de qualité Q_{diff} et Q_{vol} liés aux pertes par diffraction et par absorption du résonateur. Q_{diff} est une fonction décroissante en fonction de la longueur d'onde (Figure 2.7). A l'opposé, comme l'absorption chute avec la longueur d'onde, Q_{vol} augmente avec la longueur d'onde. Les

courbes sont représentées de manière continue mais seul un nombre de points finis correspondent aux modes de galerie (équation 2.13).

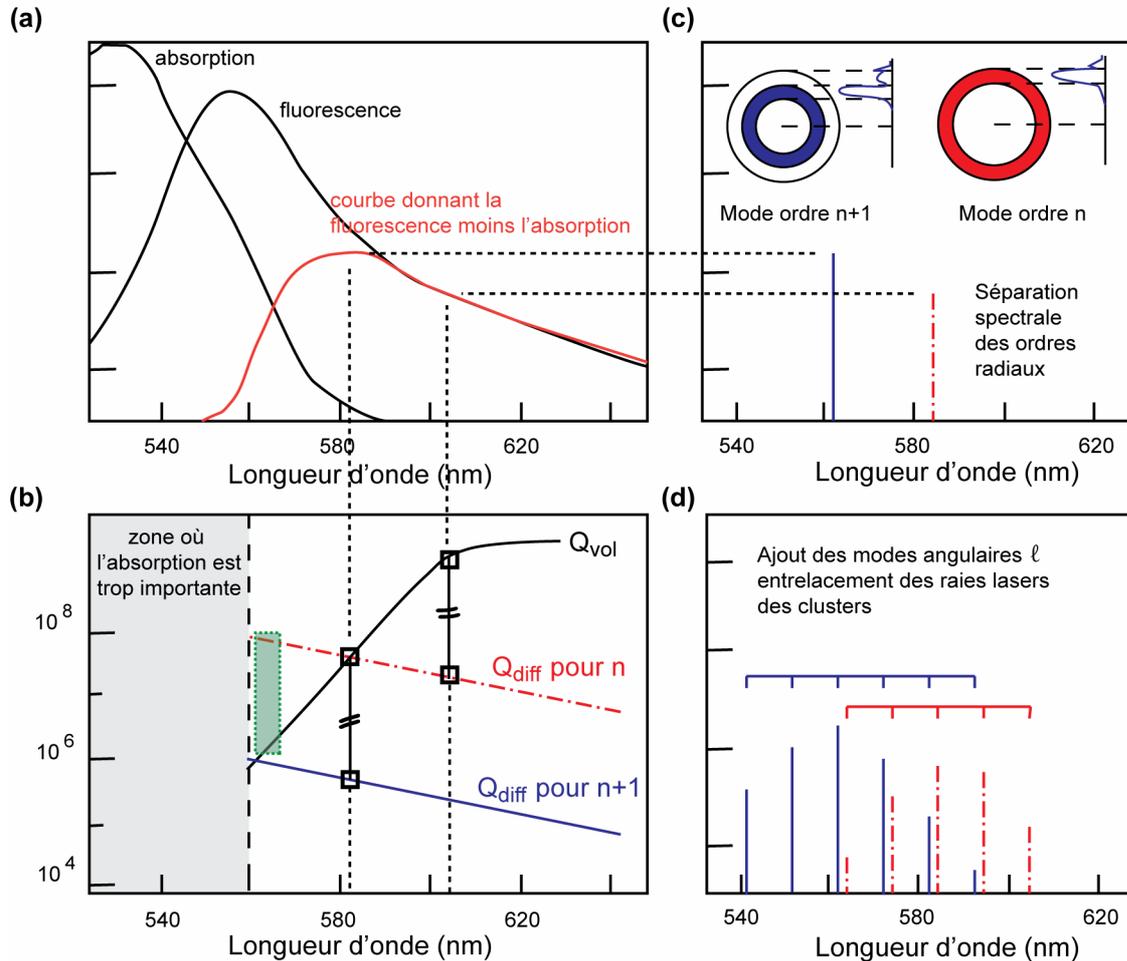


Figure 2.11 Schémas expliquant l'allure du spectre d'émission d'une goutte laser : (a) courbes d'absorption, de fluorescence du milieu à gain et courbe de la différence « fluorescence moins absorption » pour mettre en valeur un décalage vers le rouge du maximum réel de gain ; (b) courbes du facteur de qualité Q_{vol} (indépendant de l'ordre radial n) et des facteurs de qualité Q_{diff} pour un mode n et un mode $n+1$, les carrés noirs indiquent les positions pour lesquelles $Q_{vol}=100.Q_{diff} \gg Q_{diff}$ ce qui correspond au maximum du couplage de la puissance de sortie, le rectangle vert (cf la remarque en fin de section) indique une zone où des modes lasers peuvent exister mais ne sont pas visibles ; (c) représentation des modes radiaux n et $n+1$ avec leurs amplitudes relatives ; (d) représentation des clusters complets avec les modes angulaires des ordres radiaux n et $n+1$.

Q_{vol} est indépendant de l'ordre radial n mais Q_{diff} est très sensible à n : il chute de plusieurs ordres de grandeur lorsque n augmente d'une unité. Cependant, en raison des effets de « spatial hole burning », des modes d'ordres radiaux différents peuvent laser

simultanément et les puissances de sortie pour chacun de ces modes suivent l'équation 2.41. La puissance de sortie culmine lorsque le ratio Q/Q_{diff} atteint l'unité :

$$\frac{Q}{Q_{diff}} = \frac{Q_{vol}}{Q_{vol} + Q_{diff}} \approx 1 \text{ soit pour } Q_{vol} \gg Q_{diff} . \quad (2.42)$$

Cette inégalité est valable pour le mode $n+1$ à partir d'une longueur d'onde plus courte que pour le mode n . Les carrés noirs sur la Figure 2.11(b) indiquent ces points de fonctionnement.

La Figure 2.11(c) représentent les raies lasers de ces modes avec leurs amplitudes relatives. Il apparaît ainsi que les modes d'ordres radiaux supérieurs sont aussi, voire plus, intenses que les modes de plus faible n , et ce malgré un facteur de qualité plus faible.

La Figure 2.11(d) montre le spectre final de la goutte laser. D'autres raies apparaissent autour des pics principaux en raison des effets de « spatial hole burning » sur les modes angulaires : du fait du déplacement de l'onde stationnaire pour différents indices ℓ , plusieurs modes peuvent laser. La forme globale en cloche, en supposant qu'elle suive l'équation 2.41, s'explique par l'augmentation du ratio Q/Q_{diff} avec les longueurs d'onde pour la montée, et par l'affaiblissement du gain réel pour la descente.

Au final, le spectre d'émission d'une goutte laser prend la forme de clusters de raies décalés spectralement et d'intensités équivalentes.

Remarque

D'autres modes peuvent exister à l'intérieur de la goutte. Le ratio Q/Q_{diff} décrit la quantité de puissance en sortie et, bien qu'il tende vers zéro aux basses longueurs d'onde, il se peut qu'il y ait des modes qui lasent dans ces régions là mais restent invisibles. En effet, l'intensité d'un mode à l'intérieur du résonateur peut être déduite de 2.41 en divisant l'équation par l'aire du mode A_n et la transmission T définie précédemment :

$$I_{cavité} = 2I_s g_0 Q / \pi . N_1 . x . \quad (2.46)$$

L'intensité à l'intérieur de la cavité ne dépend que du gain et du facteur de qualité global Q , qui peut rester important même lorsque Q/Q_{diff} tend vers zéro. Par exemple, sur la Figure 2.11(c) est indiquée dans un rectangle vert une région spectrale où, pour le mode n , on a $Q_{diff} \gg Q_{vol}$ donc $Q/Q_{diff} \sim 0$, tout en gardant $Q \sim Q_{vol}$ non négligeable. Dans cette région spectrale se trouve donc un certain nombre de modes cachés. Dans une cavité Fabry-Perot, l'équivalent serait une cavité avec des miroirs totalement réfléchissants. Un effet laser se produit à l'intérieur de la cavité mais la lumière reste entièrement piégée dans le résonateur.

2.3 Conclusion

Dans une sphère diélectrique, les rayons se propagent dans des modes de galerie lorsqu'ils sont capturés à l'intérieur du résonateur et qu'ils interfèrent constructivement après un tour.

Du point de vue de l'optique géométrique, pour que la lumière soit piégée de manière efficace, les rayons doivent subir des réflexions totales sur la surface interne indéfiniment.

Cela implique d'une part, que l'indice de réfraction du liquide de goutte soit supérieur à l'indice optique du milieu environnant. D'autre part, l'angle du rayon incident doit toujours rester supérieur à l'angle de réflexion totale, ce qui est rendu possible grâce à la forme circulaire du résonateur.

L'approche semi-classique de l'eikonale montre que chaque mode de galerie est caractérisé par trois nombres : l'indice angulaire ℓ , l'indice radial n et l'indice azimutal m . Ces indices sont équivalents aux ordres longitudinal et transverses dans une cavité Fabry-Perot. L'expression des positions des modes permet d'établir les différents intervalles spectraux liés aux indices et à la différence entre les polarisations TE et TM. Celui sur l'indice angulaire, caractéristique de la taille et de l'indice de la goutte, définit un pseudo intervalle libre similaire à celui d'une cavité Fabry-Perot.

Le modèle de l'effet laser dans une goutte éclaire deux traits particuliers. Premièrement, en raison de phénomènes de « spatial hole burning », de nombreux modes appartenant à des ordres radiaux et angulaires différents peuvent laser simultanément. Deuxièmement, ces modes lasers, bien qu'ayant des facteurs de qualité très différents, peuvent atteindre la même amplitude. Le spectre d'émission d'une goutte laser est donc fortement multimode et peut présenter plusieurs clusters entrelacés ou décalés spectralement.

CHAPITRE 3

Microfabrication, banc expérimental et première réalisation

3.1 Microfabrication

3.1.1 Lithographie molle et intégration de fibres optiques

3.1.2 Fabrication des puces « microgouttes lasers »

3.1.3 Fabrication des puces « microgouttes en intracavité laser Fabry-Perot »

3.2 Banc expérimental

3.3 Première réalisation : laser à colorant microfluidique bicouleur

3.3.1 Effet laser pour un mélange de colorants

3.3.2 Mécanisme de modulation du gain

3.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter les techniques de fabrication des dispositifs microfluidiques réalisés durant la thèse, puis le banc expérimental développé pour caractériser les microlasers et une première réalisation de laser à colorant microfluidique.

3.1 Microfabrication

3.1.1 Lithographie molle et intégration de fibres optiques

La technique de lithographie molle consiste à fabriquer un moule des futurs canaux puis à transférer cette structure dans un polymère. Il s'agit d'une technique extrêmement simple et peu coûteuse qui a rencontré un succès considérable en microfluidique [Kim 95]. Les canaux sont réalisés en lithographie optique en éclairant à travers un masque une résine photosensible (généralement de la SU-8 (Microchem)) sur substrat de silicium. Le polymère utilisé est souvent du poly(diméthylsiloxane) (PDMS) en combinaison avec un agent réticulant. Les PDMS sont des huiles silicones largement utilisées dans de nombreuses applications industrielles en tant que lubrifiants, agent anti-mousse ou pour l'imperméabilisation de matériaux (papiers, textiles). Leur formule générale est : $(\text{CH}_3)_3\text{Si-O}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n\text{-Si}(\text{CH}_3)_3$. Les PDMS sont formés d'un squelette siloxane (groupement Si-O) auquel sont attachés deux groupements méthyles. Ceux-ci vont donner à la chaîne ses caractéristiques apolaire et hydrophobe, une grande stabilité thermique et conférer au matériau des propriétés de transparence optique.

Cette technique a été utilisée telle quelle pour la fabrication des puces pour l'étude de la génération de gouttes (chapitre 4). Les autres puces, développées pour les applications laser (chapitre 5 et 6), font appel à un deuxième élément de microfabrication : l'insertion de fibres optiques, qui sont utilisées comme miroirs et/ou simples guides d'onde. Leur intégration est le point le plus technique et reste quelque peu artisanal. Libérées de leur gaine en plastique, clivées, voire métallisées, les fibres sont insérées dans les emplacements dans le PDMS réticulé. Ces emplacements sont obtenus au niveau du moule soit par un ruban de SU8 de $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ de section, soit par une fibre optique sacrificielle. Le détail des procédés est rapporté pour chaque type de puce dans les sections suivantes.

3.1.2 Fabrication des puces « microgouttes lasers »

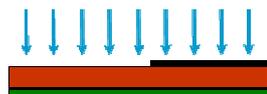
La Figure 3.1 procède de microfabrication des puces « microgouttes laser ».

Etape 1. Fabrication du moule

(a) Enduction SU8-2100 (Microchem) 125 μ m



(b) Exposition UV



(c) Développement



Etape 2. Moulage et assemblage

(e) Coulage du PDMS et mise à l'étuve



(f) Découpage du PDMS et insertion de la fibre



(g) Collage plasma. Dispositif final



Figure 3.1 Représentation schématique du procédé de microfabrication de la puce « microgouttes laser »

Davantage de détails sur les différentes étapes sont rassemblés dans le Tableau 3.1.

Fabrication du moule
<p>(a) Enduction sur substrat en silicium 4 pouces de résine négative SU8-2100 (Microchem) Phase 1 : vitesse 500rpm / accélération 100rpm.s⁻¹ / temps 30s Phase 2 : vitesse 2500rpm / accélération 300rpm.s⁻¹ / temps 30s Précuit : 65°C / 5min puis 95°C / 25min</p> <p>(b) Exposition : 120s Machine de lithographie optique Karl Suss MJB3 UV 300/400 : puissance ~10mW.cm⁻² Recuit : 65°C / 5min puis 95°C / 11min</p> <p>(c) Développement Bain dans SU8 Developer (Microchem) : 4min30s avec agitation et rinçage à l'isopropanol toutes les 2min / séchage azote</p>
Moulage et assemblage
<p>(d) Préparation du PDMS : mélange 10:1 de PDMS:réticulant Mise à l'étuve à 60°C / durée > 2h (pour 12h, très bonne tenue du PDMS)</p> <p>(e) Découpage du PDMS, placement de la fibre optique, perçage à l'aiguille des puits d'entrées et de sortie</p> <p>(f) Nettoyage de la lame de microscope : isopropanol, bain acétone et ultrason 10min, piranha = solution 1:5 de H₂O₂:H₂SO₄ à 95% 1h, rinçage isopropanol et séchage azote Collage irréversible par traitement plasma : pression 400mT / 60s Pression manuelle 60s et mise à l'étuve à 60°C /durée >2h (pour 12h, très bon collage)</p>

Tableau 3.1 Etapes de microfabrication d'une puce « gouttes laser ».

La première partie consiste en la fabrication du moule (Figure 3.1(a-c)). Sur un substrat en silicium est étalée une résine photosensible (SU8-2100 Microchem) pour une épaisseur de 125 μm , égale au diamètre d'une fibre optique standard. Il s'ensuit une étape de lithographie optique UV avec le masque des motifs des microcanaux et de l'emplacement futur de la fibre optique (cette fibre servira à la collecte du signal). Après révélation, les microcanaux en SU8 sont dessinés en relief sur le substrat en silicium.

La deuxième partie rassemble le moulage et l'assemblage des différents composants (Figure 3.1(d-f)). Le moule en résine SU8 est alors recouvert de PDMS et placé à l'étuve à 60°C pendant quelques heures. Après réticulation, la couche de PDMS est décollée, des puits d'accès aux entrées/sorties des canaux sont percés et une fibre optique de collecte du signal insérée dans l'emplacement prévu à cet effet. Le bloc de PDMS est alors collé sur une lame de microscope par un traitement plasma.

La Figure 3.2 est composée de trois photographies qui illustrent la fabrication. Les photographies 3.2(a-b) montrent deux moules en SU8 présentant des élargissements différents, ce qui permettra par la suite d'observer des gouttes libres de différents diamètres. Sur la photographie 3.2(c), une fibre est placée dans l'épaisseur en PDMS, dans la tranchée prévue à cet effet. L'ensemble donne un résultat net et améliore l'efficacité de collecte du signal en supprimant les interfaces avec le PDMS.

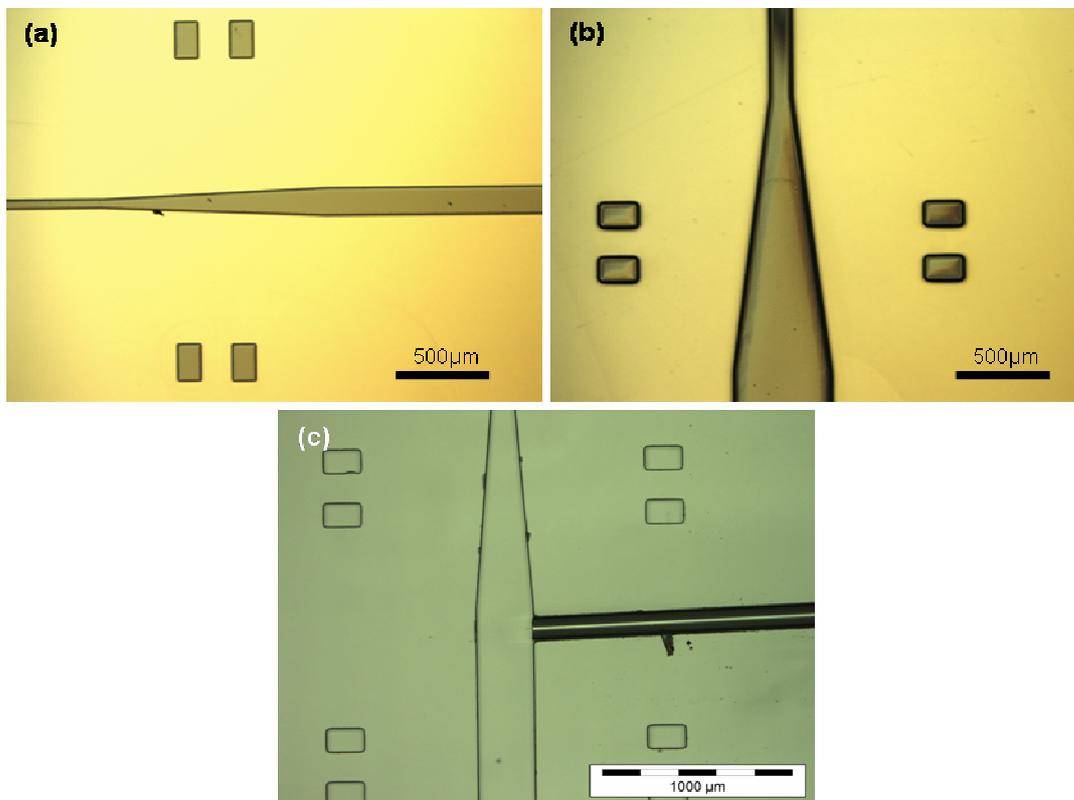


Figure 3.2 Photographies illustrant la microfabrication du moule en SU8 (a-b), et de la couche en PDMS avec la fibre de collecte (c).

La Figure 3.3 montre le dispositif final après collage sur une lame de microscope. On distingue les entrées et sortie de liquide ainsi que le réseau des canaux. La fibre optique de collecte est également intégrée. Celle-ci améliore grandement le rapport signal sur bruit. Une fibre positionnée à l'extérieur est beaucoup moins efficace.

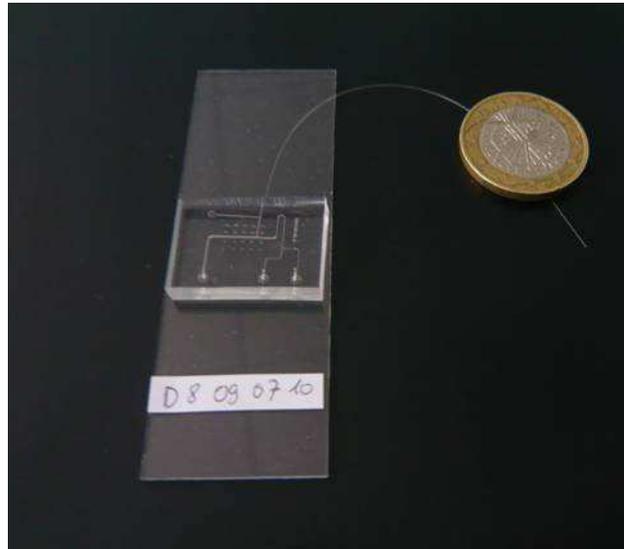


Figure 3.3 Photographie du dispositif final.

La puce microfluidique est simple à réaliser. Les résonateurs étant liquides, la fabrication de la puce se réduit au moulage des canaux par la technique de lithographie molle. Nous allons voir maintenant le procédé utilisé pour les autres applications lasers, utilisant une cavité Fabry-Perot linéaire.

3.1.3 Fabrication des puces « microgouttes en intracavité laser Fabry-Perot »

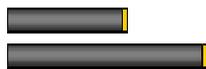
Le procédé est schématisé sur la Figure 3.4. Par rapport aux puces précédentes, il apparaît une étape supplémentaire correspondant à la fabrication des miroirs. Des fibres optiques sont clivées et métallisées sur la tranche pour constituer les miroirs (Figure 3.4(a)). Différentes épaisseurs d'or sont utilisées pour le miroir de fond de cavité et le miroir de sortie : 100 ou 200nm pour le miroir de fond et 50 ou 30nm pour le miroir de sortie. La fabrication du moule (Figure 3.4(b-d)) puis le moulage et l'assemblage des différents composants (Figure 3.4(e-h)) sont similaires à la microfabrication de la puce « gouttes lasers ». La différence réside dans une méthode alternative d'intégration des fibres optiques.

Des fibres optiques clivées non métallisées sont placées sur le substrat en silicium à l'emplacement de la future cavité. La présence de bloqueurs en résine SU8 facilite l'opération qui se fait manuellement, sous microscope. L'emploi de fibres sacrificielles permet à terme d'assurer une bonne stabilité de la cavité et l'étanchéité (si les fibres

débouchent dans un canal). Après le moulage avec du PDMS, les fibres sacrificielles sont remplacées par les fibres métallisées. Le bloc de PDMS est alors collé sur une lame de microscope par un traitement plasma.

Etape 1. Fabrication des miroirs

(a) Métallisation de fibres optiques clivées

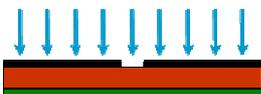


Etape 2. Fabrication du moule

(b) Enduction SU8-2100 (Microchem) 125µm



(c) Exposition UV



(d) Développement



Etape 3. Moulage et assemblage

(e) Placement des fibres sacrificielles



(f) Coulage du PDMS et mise à l'étuve



(g) Remplacement des fibres sacrificielles par les fibres métallisées



(h) Collage plasma. Dispositif final



Figure 3.4 Représentation schématique du procédé de fabrication du microlaser à fibres.

Le Tableau 3.2 rassemble les détails techniques des différentes étapes.

Fabrication des miroirs
(a) Métallisation : dépôt de 5nm de titane en accroche puis de 30/50/100/200nm d'or
Fabrication du moule
(b-d) Identique au Tableau 3.1
Moulage et assemblage
(e) Positionnement manuel des fibres optiques sous microscope.
(f) Préparation du PDMS : mélange 10:1 de PDMS:réticulant Fixation des fibres : une goutte de PDMS sur les fibres puis mise à l'étuve à 60°C / 20min Coulage du reste du PDMS et dégazage : mise sous vide pendant 40min Mise à l'étuve à 60°C / durée > 2h (pour 12h, très bonne tenue du PDMS)
(g) Remplacement des fibres sacrificielles avec les fibres métallisées, perçage à l'aiguille des puits d'entrées et de sortie
(h) Identique au Tableau 3.1

Tableau 3.2 Détails techniques du procédé de fabrication du microlaser à fibres.

En ce qui concerne les miroirs, les épaisseurs ont été choisies en se basant sur les travaux précédents (Tableau 3.3). Les variations dans les valeurs des coefficients rapportés proviennent d'une part des différents substrats et d'autre part des méthodes de mesure (les épaisseurs de métallisation sont mieux contrôlées pour une lame de microscope que pour les fibres optiques). Au cours de la thèse, les quatre combinaisons ont été testées sans noter de différences particulières.

	Substrat	Métallisation (nm)	Coefficient de réflexion en intensité R	Coefficient de transmission en intensité T
[Helbo 03]	Verre (Pyrex), lame de microscope	Cr/Au 10/150	0.83 à $\lambda=570\text{nm}$	0 à $\lambda=570\text{nm}$
	Verre (Pyrex), lame de microscope	Cr/Au 5/40	0.72 à $\lambda=570\text{nm}$	0.06 à $\lambda=570\text{nm}$
[Galas 07T]	Verre, fibre optique	Ti/Au 20/300	0.9 à $\lambda=532\text{nm}$	-
[Lei 09T]	Verre, fibre optique	Au 100	1	-
	Verre, fibre optique	Au 30	0.3	-

Tableau 3.3 Métallisation de miroirs et coefficients de réflexion et de transmission.

L'ensemble du processus de fabrication est illustré sous forme de photographies sur la Figure 3.5.

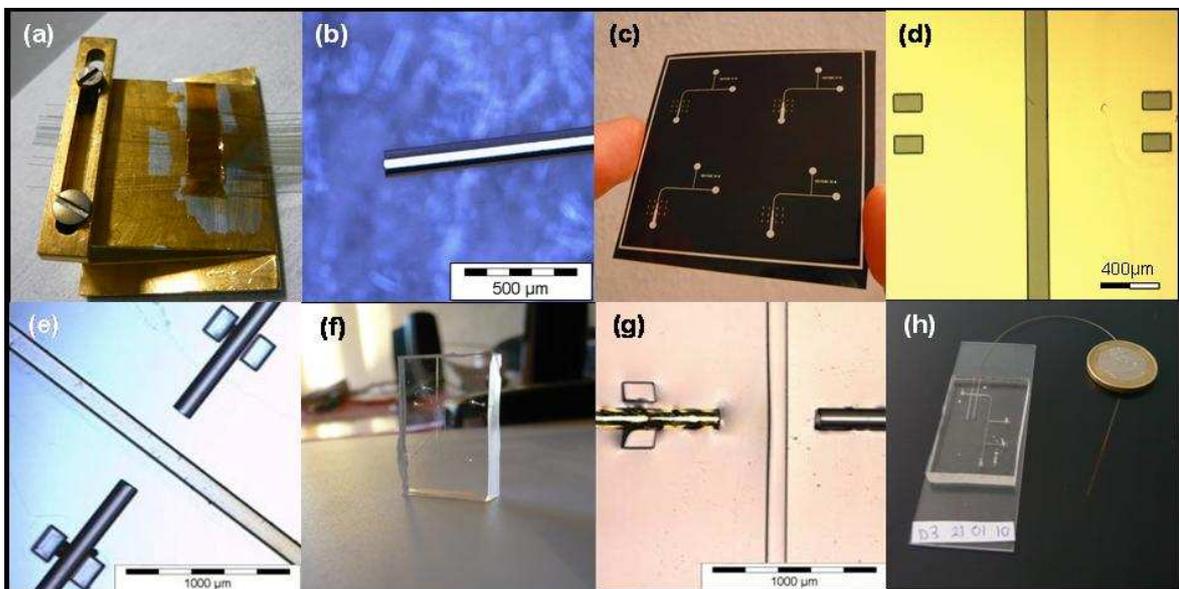


Figure 3.5 Photographies illustrant différentes étapes de la microfabrication

Les photographies 3.5(a-b) montrent des fibres optiques métallisées avec 5/200nm de titane/or. La photographie 3.5(c) présente un masque optique utilisé pour la lithographie UV. Il s'agit d'un transparent en plastique sur lequel est imprimé le motif des canaux. Les

photographies 3.5(d-e) montrent les moules en SU8 sans et avec les fibres sacrificielles. Les photographies 3.5(f-g) exposent un bloc de PDMS découpé, seul puis contenant les fibres métallisées. Enfin, le dispositif final est représenté sur la photographie 3.5(h).

L'utilisation de cette technologie laser à fibre comporte de multiples avantages. Du point de vue des applications, elle permet une émission latérale ce qui est très utile pour l'intégration dans un système plus complexe, de type laboratoire sur puce.

Par ailleurs, sur l'aspect pratique, la collecte du signal est facilitée par l'intégration des fibres optiques. Comme le miroir de sortie est sur la tranche d'une fibre, l'intensité transmise est directement guidée par la fibre en dehors de la puce microfluidique.

Enfin la microfabrication de ces lasers est simple et rapide. Elle implique un faible nombre d'étapes et repose principalement sur la lithographie molle, qui est une technique bien maîtrisée. Les étapes limitantes en temps sont la fabrication du moule et la métallisation (étape la plus coûteuse également). Or, le moule peut resservir plusieurs fois et il est possible de métalliser un ensemble de fibres en même temps (Figure 3.5(a)). La fabrication peut se faire en une journée ou même être réduite à une demi-journée dans le cas optimal où moule et miroirs sont déjà prêts. Cette solution technologique est bien adaptée au prototypage et à l'investigation rapide d'expériences. Les concepts validés peuvent être appliqués par la suite à d'autres types de cavité.

3.2 Banc expérimental

Le banc expérimental est schématisé sur la Figure 3.6 et illustré par la Figure 3.7. Il est constitué de :

- la puce microfluidique,
- le circuit fluidique,
- la chaîne optique,
- le système d'observation {microscope + caméra}
- l'ordinateur.

Le microsystème

La puce microfluidique est l'élément central de l'expérience. Elle est fabriquée en salle blanche, au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures, en suivant les procédés décrits dans la section précédente.

Le circuit fluidique complet

Le circuit fluidique comprend le pousse-seringue, les seringues, la connectique et le réservoir de récupération. Le contrôle de la circulation des liquides dans la puce se fait soit par des contrôleurs en pression soit par des contrôleurs en débit (pousse-seringue). Nous avons utilisé au cours des manipes deux pousse-seringues différents :

- Harvard Instrument Apparatus PHD 22/2000. C'est un module autonome qui offre la possibilité d'activer les liquides sur une plage de débits assez large (typiquement de quelques nL/min à quelques centaines de mL/min), comporte un support avec une capacité totale de 6 seringues mais ne dispose que d'une seule ligne motrice.
- Nemesys. Il est pilotable par ordinateur via un logiciel spécifique, il permet un contrôle très fin des débits et surtout sans à-coup. Il possède deux voies indépendantes.

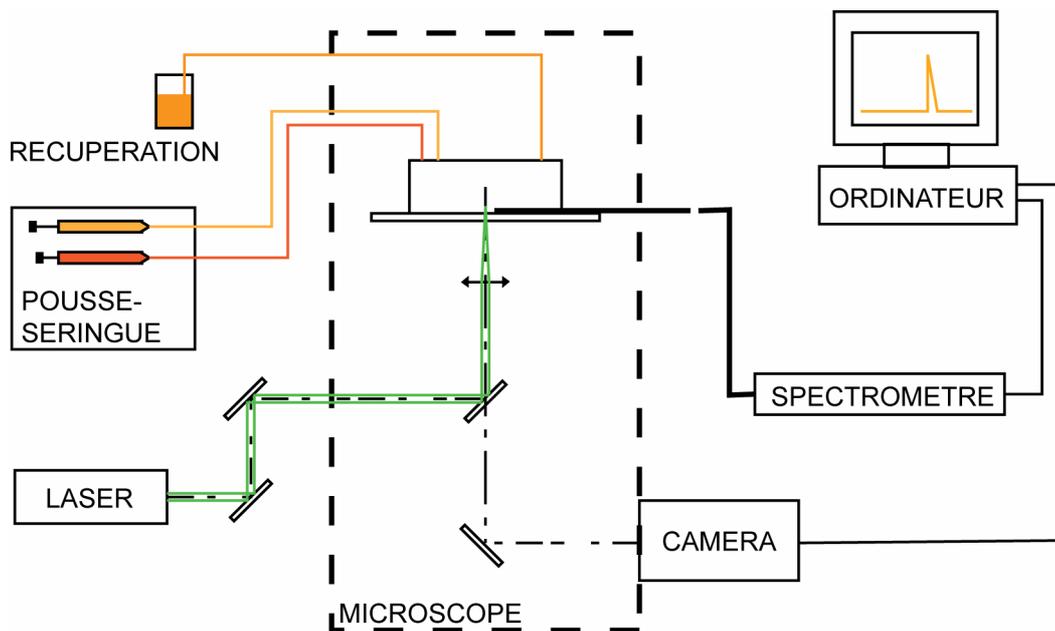


Figure 3.6 Schéma du banc d'expérience.

Les seringues utilisées sont de deux types : des seringues en verre (SGE 2.5mL) et des seringues en plastique très rigide (Plastipak 1mL). Il est important d'avoir des seringues rigides pour un bon contrôle de la production des gouttes. Travailler avec des matériaux à module de Young élevé permet de limiter les charges capacitives parasites qui vont créer des variations de débit et perturber la génération des gouttes. Pour cela, l'utilisation de seringues en verre est idéale mais en raison de leur prix élevé, nous avons réservé leur emploi aux huiles. Nous n'avons en effet travaillé qu'avec deux types d'huile alors que nous avons testé plus d'une vingtaine de solutions différentes de colorant (solvant/colorant/concentration). Il est nécessaire d'utiliser des seringues différentes pour chaque solution pour éviter les problèmes de contamination. Les huiles et solutions de colorant sont préparées en salle de manipe puis stockées dans des flacons en verre. Seules les quantités nécessaires à quelques jours d'expérience sont prélevées dans les seringues.

La connectique désigne les capillaires en plastique qui relient les seringues aux entrées de la puce et la sortie de la puce au réservoir de récupération des produits.

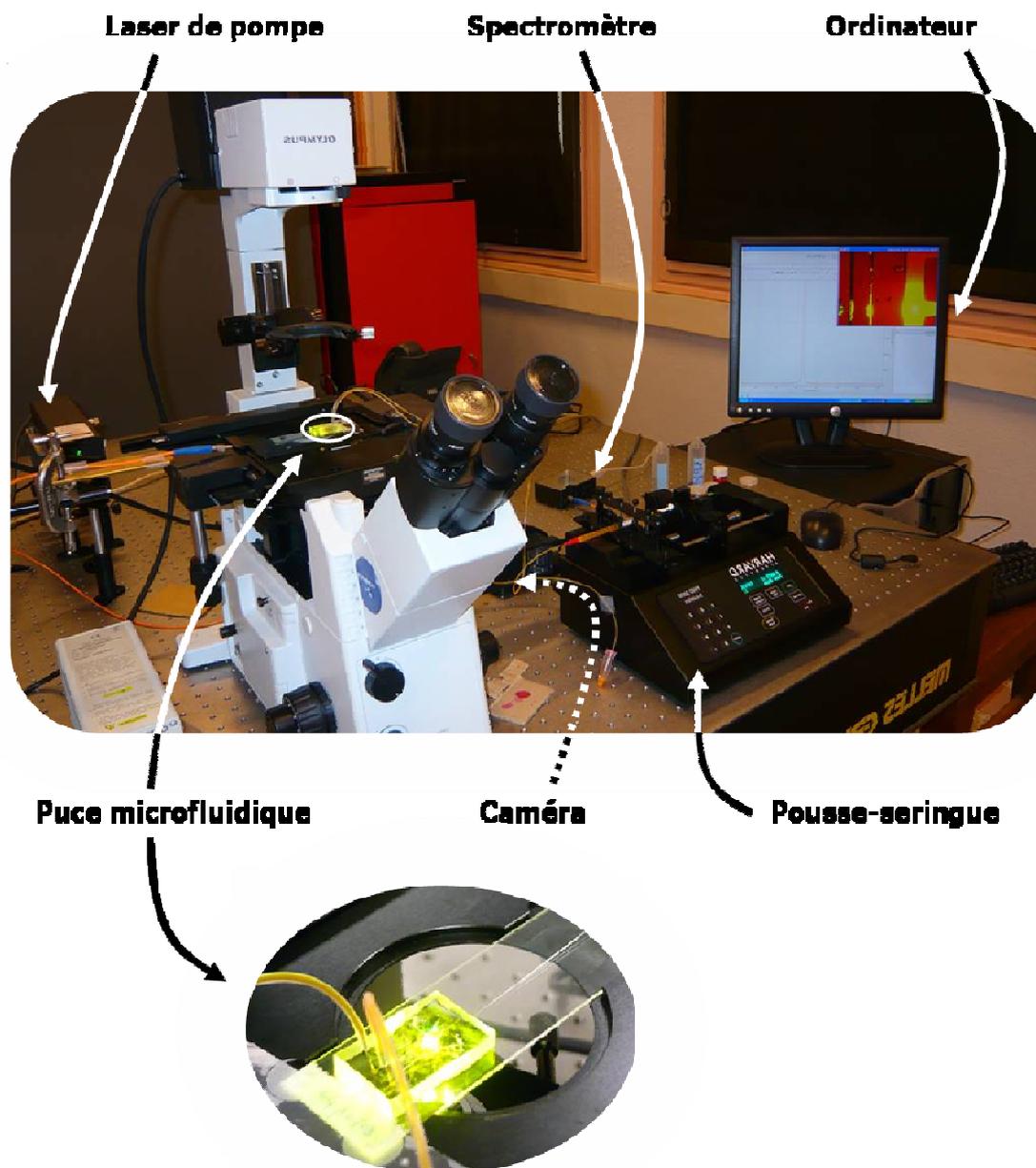


Figure 3.7 Photographie du montage expérimental.

Le système d'observation pour suivre la formation de gouttes

La puce microfluidique est maintenue par un microscope Olympus IX71. Il s'agit certes d'une monture de luxe mais cela s'avère extrêmement pratique. Grâce à sa plateforme mobile, il est possible de venir focaliser le faisceau de pompe ou d'imager n'importe quel endroit de la puce en très peu de temps, c'est très pratique également pour opérer proprement les connexions fluidiques.

La caméra, enfin, tient un rôle essentiel dans le travail expérimental. Elle permet de vérifier le bon état de la puce, de s'assurer qu'il n'y ait pas de débris ou bien de fuite. Au cours d'une expérience, en cas d'arrêt involontaire du signal laser, cela permet de balayer

la puce pour identifier les sources de problèmes. Elle est également utile dans la mise au point d'un régime stable de production de goutte. Comme nous travaillons avec des systèmes de production passifs, la stabilité tient à un équilibre entre les débits de liquides qu'une secousse, une surpression ou une particule peut perturber. Au départ, nous avons travaillé avec une caméra couleur Sony (XCD-X710CR) de vitesse d'acquisition 30Hz. Puis, comme la caméra était trop lente et qu'il est crucial de repérer la présence des gouttes, nous nous sommes équipés d'une caméra rapide Hamamatsu C9300. Celle-ci permet d'acquérir 150 images par seconde en plein champ et, en réduisant la fenêtre à la dimension d'un canal de 100 μ m de large sans faire de binning, de monter à 500 images par secondes.

La chaîne optique pour les applications lasers

La chaîne optique comporte le laser de pompe, la fibre de collecte et le spectromètre. Le pompage du colorant se fait de manière optique grâce à un laser Nd:YAG pulsé, doublé en fréquence. Il émet ainsi dans le vert à la longueur d'onde $\lambda=532\text{nm}$, qui se trouve être proche de la longueur d'onde d'absorption maximale de la rhodamine 6G (le colorant de prédilection dans nos expériences). Nous utilisons un laser JDS Uniphase (NG-10320-100), qui délivre des impulsions de durée 0.5ns, à la fréquence de répétition 6kHz, pour une puissance moyenne de 30mW. Le faisceau est ensuite acheminé par deux miroirs réglables jusqu'au microscope où il est réfléchi par un miroir dichroïque puis focalisé dans le milieu amplificateur via un objectif x4.5.

Le signal du laser microfluidique est extrait par une fibre optique intégrée dans la puce. Cette fibre est relativement courte pour faciliter la microfabrication. Une seconde fibre est donc nécessaire pour envoyer le signal jusqu'au spectromètre.

Nous avons utilisé deux spectromètres Ocean Optics USB2000+ et Ocean Optics HR2000+, interfacés par ordinateur. Le premier est sensible sur un large domaine spectral depuis le proche UV jusqu'au proche infrarouge, de 400nm à 850nm, mais sa résolution est seulement de 1.5nm. Ce spectromètre est très bien adapté pour analyser des spectres d'effets lasers de différents colorants et profiter justement d'un des atouts principaux de ces lasers. Par contre, il n'est pas assez fin pour résoudre les modes de galerie ou pour mettre en valeur une émission monomode. C'est pourquoi nous avons fait l'acquisition en cours de thèse d'un second spectromètre qui n'est sensible que sur la plage de 545nm à 610nm mais possède une résolution effective de 0.12nm, soit plus de 10 fois meilleure que le premier.

L'ordinateur

L'ordinateur permet le pilotage du pousse-seringue, de la caméra et l'acquisition d'images et de spectres.

L'équipement utilisé, exception faite du laser de pompe et du spectromètre, n'est pas spécifique à l'expérience développée : le microscope, la caméra, les pousse-séringes,

l'ordinateur sont des éléments classiques d'une manipe de microfluidique. La représentation que l'on se fait d'un système microfluidique, l'image d'un système tenant dans le creux de la main, contraste avec la réalité. Cette représentation faussée tient en grande partie à la terminologie micro- (voire nano-) qui prolifère dans le domaine des micro- (nano)technologies (microcanaux, micropiliers, microréacteurs, microparticules etc) et qui suggère que le système global est lui-même microscopique. Ce n'est pas le cas, l'aspect micrométrique n'est applicable qu'aux seuls canaux, la puce microfluidique est déjà de taille centimétrique et le banc expérimental tient dans un volume de l'ordre du m³.

Par contre, le banc expérimental n'est pas représentatif de ce que pourrait devenir à terme le système microfluidique. Le microscope, l'ordinateur, la caméra, voire le pousse-seringue et le spectromètre, utiles pour la mise au point de l'expérience, ne sont pas indispensables au fonctionnement du microlaser à goutte. Un système optofluidique abouti pourrait ainsi tenir dans une mallette comprenant la puce et le laser de pompe, conduisant à un appareil transportable manuellement.

3.3 Première réalisation : laser à colorant microfluidique bicouleur

3.3.1 Effet laser pour un mélange de colorants

Parmi tous les colorants, une grande famille très appréciée est celle des rhodamines en raison de leur fort rendement quantique. Celui de la rhodamine 6G par exemple atteint 0.95 dans l'éthanol [Du 98].

Pour prendre en main la manipe, j'ai réalisé quelques lasers en flux continu en utilisant des solutions d'éthanol contenant de la rhodamine 6G et/ou de la sulforhodamine 640. La cavité est identique à celle présentée sur la Figure 3.5(e). Dans un premier temps, des solutions contenant un seul colorant sont préparées. Les spectres lasers correspondants sont présentés sur la Figure 3.8.

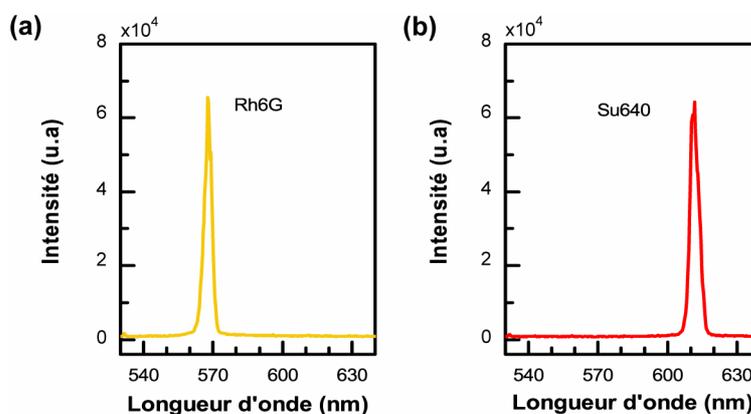


Figure 3.8 Spectres de l'émission laser pour le colorant Rh6G (a) et Su640 (b)

Nous avons ensuite préparé une solution contenant un mélange des deux colorants. Nous nous attendions à voir un effet laser à deux longueurs d'onde simultanément d'après des observations antérieures [Kou 06]. Nous avons utilisé des concentrations différentes, nous avons pu vérifier une émission simultanée lorsque le débit était fixé à $3\mu\text{L}/\text{min}$ et nous avons observé une forte dépendance du spectre en fonction du débit de colorant (Figure 3.9).

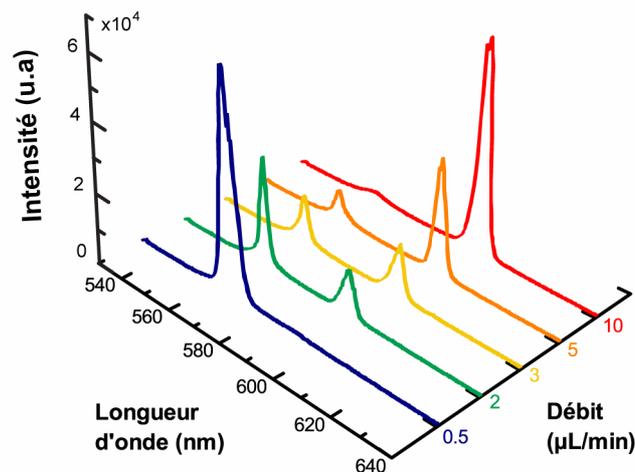


Figure 3.9 Spectre d'émission du laser en fonction du débit du mélange de colorants.

Cet effet est reproductible, aussi nous nous sommes penchés sur les mécanismes.

3.3.2 Mécanisme de modulation du gain

Etant donné que la cavité optique est constituée d'éléments passifs, la modulation doit provenir du milieu amplificateur. Nous nous sommes intéressés au milieu à gain. La Figure 3.10 montre les courbes de fluorescence de différents mélanges de Rh6G et Su640 et pour différents débits.

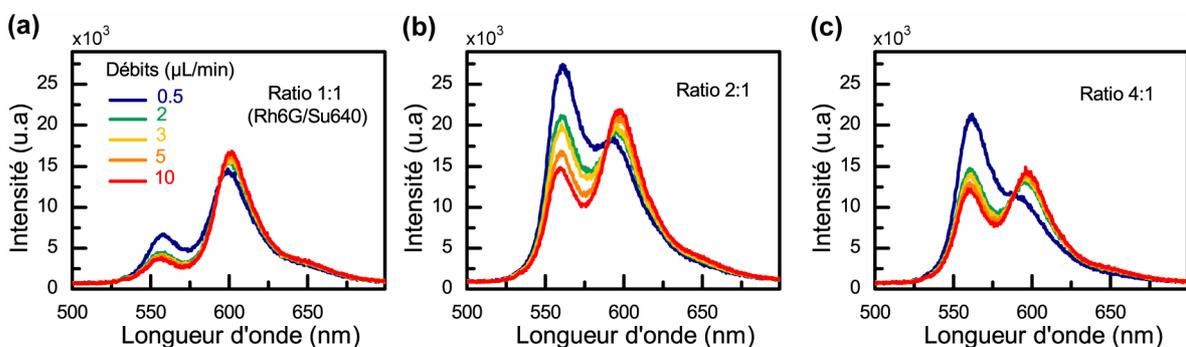


Figure 3.10 Spectres de fluorescence de solution de colorants Rh6G et Su640 pour différentes proportions (volume Rh6G:volume Su640) : (a) 1:1 ; (b) 2:1 ; (c) 4:1.

Comme les colorants ont des rendements quantiques similaires, on pourrait s'attendre à voir des pics de fluorescence proportionnels aux concentrations de chaque espèce. De plus, le débit n'est pas a priori impliqué dans l'émission. Or, l'expérience fait apparaître différentes tendances en fonction des rapports de mélange et des débits.

La Figure 3.10(a) montre les courbes de fluorescence d'un mélange Rh6G:Su640 à 1:1 en volume. Une faible modulation du gain avec le débit de colorant est visible. Il apparaît principalement un pic à 600nm correspondant à la contribution des molécules de Su640 tandis qu'une faible émission à 560nm est visible provenant de Rh6G. La majorité de la fluorescence de Rh6G est absorbée par Su640.

La Figure 3.10(b) présente les courbes de fluorescence du mélange de colorants dans un rapport 2:1. Une forte modulation de la courbe de gain apparaît. Pour des débits inférieurs à 2 μ L/min, le pic de Rh6G est prédominant, ensuite un équilibre est atteint aux alentours de 3 μ L/min et enfin, au-delà de 5 μ L/min, le pic de Su640 prédomine.

La Figure 3.10(c) enfin reporte les courbes de fluorescence pour un mélange de colorants 4:1. Une tendance similaire au cas (b) apparaît mais la contribution de Su640 à 10 μ L/min est moins importante.

La Figure 3.10(b) montre que le comportement du laser de la Figure 3.9 est bien issu de la fluorescence. A faible débit, le pic de Rh6G seul est supérieur aux pertes et engendre un effet laser à 568nm et à fort débit le pic de Su640 domine la courbe de gain d'où un effet laser à 612nm.

La prédominance du pic de Su640 sur celui de Rh6G, alors que Su640 est minoritaire face à Rh6G, nous amène à penser à un transfert d'énergie. La Figure 3.11 présente les spectres de fluorescence des molécules de Rh6G et Su640 dissous dans de l'éthanol et les pics d'absorption.

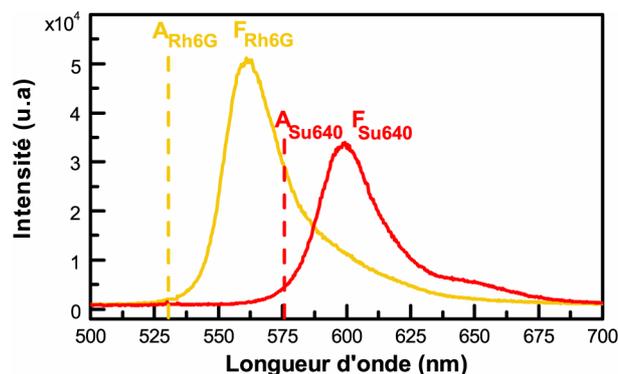


Figure 3.11 Spectres de fluorescence des colorants pris individuellement dans une solution d'éthanol et pics d'absorption (absorption d'après [Du 98]).

D'après la Figure 3.11, le pic d'absorption de Rh6G est à 530nm tandis que celui de Su640 se situe à 576nm [Du 98]. L'émission spontanée de Rh6G se superpose avec le

domaine d'absorption de Su640. Il y a donc bien un transfert d'énergie entre Rh6G et Su640. Les courbes (a) et (c) à $10\mu\text{L}/\text{min}$ sont en adéquation avec cette explication. Lorsqu'il y a moins de colorant Rh6G, quasiment toute la fluorescence de Rh6G est absorbée par Su640. Lorsque l'on augmente la proportion de Rh6G, la contribution de sa fluorescence non absorbée augmente.

A faible débit, cependant ce transfert ne s'opère plus. Un effet thermique est écarté, car les efficacités quantiques de ces colorants dans l'éthanol sont indépendantes de la température [Schäfer 90]. Une possibilité est que Su640 soit plus sensible au photoblanchiment que Rh6G. Pour confirmer cette hypothèse, la solution du mélange 2:1 est injectée avec un débit de $10\mu\text{L}/\text{min}$ puis le débit est stoppé ($t=0\text{s}$) et le spectre de fluorescence est enregistré en fonction du temps (Figure 3.12).

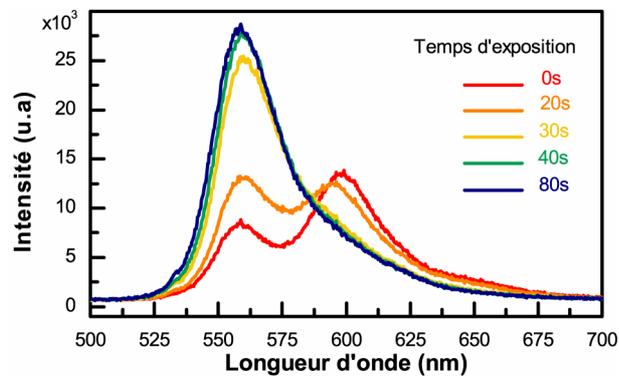


Figure 3.12 Spectre d'émission du mélange 2:1 en fonction du temps d'exposition (à débit nul)

A $t=0\text{s}$, le pic de Su640 est plus important que celui de Rh6G. A $t=20\text{s}$, les deux pics sont équivalents et au-delà, le pic de Rh6G prend le dessus jusqu'à la disparition totale de la fluorescence de Su640. Comme les deux colorants sont dans les mêmes conditions expérimentales dans ce mélange, cela éclaire la dynamique de photoblanchiment des deux molécules : Su640 est beaucoup plus sensible que Rh6G.

A faible débit, les molécules de Su640 photoblanchissent et ne peuvent absorber la fluorescence de Rh6G. Un seul pic de fluorescence autour de 570nm est alors visible. Pour des débits supérieurs à $5\mu\text{L}/\text{min}$, le renouvellement des molécules de Su640 est assuré et la fluorescence de Rh6G est majoritairement absorbée. A mi-parcours, un équilibre est trouvé où les deux fluorescences s'expriment de manière équivalente.

Cette modulation du gain par la vitesse est intéressante comme elle permet une commutation de la longueur d'onde d'émission du laser. La Figure 3.13 met en valeur cette fonctionnalité en reportant la longueur d'onde du laser en fonction du débit de la solution de colorants.

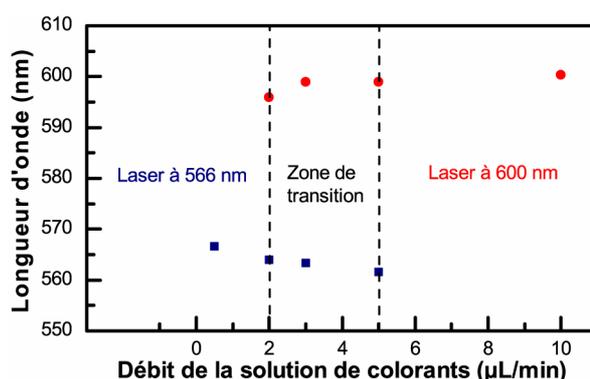


Figure 3.13 Longueur d'onde d'émission du laser pour le mélange 2:1 en fonction du débit.

L'action conjuguée du transfert d'énergie et de photoblanchiment dans le mélange de colorant conduit à un contrôle de la longueur d'onde d'émission du laser par le biais du débit. Ce moyen de contrôle est extrêmement simple, pratique et robuste. Par ailleurs, le fait d'utiliser une seule cavité réduit la complexité des canaux et l'équipement microfluidique autour de la table d'expérience.

Les limitations résident dans le nombre de longueurs d'onde accessibles et dans le temps de commutation. Les colorants et même les proportions ont été choisis pour présenter cette alternance dans la prédominance des pics de fluorescence en fonction du débit. Les longueurs d'onde sont ainsi fixées et l'accordabilité est (quasi)nulle. Il est certainement possible de trouver d'autres combinaisons de colorant pour lesquelles on aurait le même phénomène, voire une combinaison à trois colorants. Mais dans l'absolu, cette technique est restreinte à un faible nombre de longueurs d'onde. Par ailleurs, le temps de commutation est un peu plus rapide lorsque l'on passe de 570nm à 618nm que l'inverse étant donné qu'il faut dans un cas activer le débit et dans l'autre laisser le système se relaxer. Mais globalement le temps de commutation est de l'ordre de quelques secondes, ce qui est assez lent.

3.4 Conclusion

Nous avons détaillé les techniques de microfabrication des puces microfluidiques réalisées au cours de cette thèse. Nous avons sélectionné les technologies les plus simples permettant de fabriquer des générateurs de gouttes et des microlasers à colorant. Le procédé de microfabrication se résume pour l'essentiel à l'application de la technique de lithographie molle et à l'utilisation de fibres optiques. Ces techniques sont ainsi adaptées au prototypage rapide et à la validation de nouveaux concepts.

Le banc expérimental comporte deux éléments clés pour l'analyse des résultats : la caméra à taux d'acquisition rapide et le spectromètre à forte résolution, qui ont été acquis au cours de la thèse. Dans son ensemble le banc expérimental reste assez simple, puisqu'il s'agit pour beaucoup de composants commerciaux directement assemblés. Ceci constitue

un avantage dans une perspective de transfert technologique et compte tenu de la finalité des laboratoires-sur-puce qui comprend un enjeu de portabilité.

Des premières expériences, sur les microlasers en flux continu ont permis de se familiariser avec le fonctionnement des lasers microfluidiques et nous avons démontré un système de commutation simple et robuste à deux longueurs d'onde. Les résultats ont été publiés dans la revue *Microelectronic Engineering* [Aubry 09]. Cependant, ce système a une accordabilité restreinte et souffre des limites typiques des systèmes à flux continu en ce qui concerne le temps de commutation de l'ordre de la seconde.

A partir de ce point, l'ensemble des expériences ont été menées en microfluidique digitale.

CHAPITRE 4

Production de microgouttes et de microcavités optiques à état liquide

4.1 Systèmes et paramètres physiques impliqués dans la génération de gouttes

4.1.1 Systèmes passifs et régimes d'écoulement

4.1.2 Paramètres physiques et mouillage

4.1.3 Huiles

4.1.4 Tensioactif

4.2 Premiers essais

4.2.1 Gestion des débits

4.2.2 Qualité des canaux

4.2.3 Stabilité de l'émulsion et mouillage du PDMS et du verre

4.3 Caractérisation des systèmes de production de gouttes

4.3.1 Production de goutte avec un seul générateur

4.3.2 Mise en série de générateurs de gouttes

4.4 Obtention de cavités optiques à état liquide

4.5 Discussion

4.6 Conclusion

Ce chapitre détaille le travail expérimental réalisé sur la génération de microgouttes sur puce. Etant donné qu'il s'agit d'une thématique nouvelle dans le groupe de recherche, ce chapitre suit une approche pédagogique en rapportant dans un premier temps les différents systèmes ainsi que les paramètres clés impliqués dans la formation des gouttes puis les premiers pas expérimentaux, où nous nous sommes confrontés aux difficultés propres aux émulsions. Nous détaillons ensuite la caractérisation de ces systèmes multiphasiques avant de finir par l'analyse de génération de gouttes en tant que cavités optiques.

4.1 Systèmes et paramètres physiques impliqués dans la génération de gouttes

4.1.1 Systèmes passifs et régimes d'écoulement

Il existe différents systèmes de production de gouttes. Une classification possible est de distinguer systèmes passifs et systèmes actifs. La production de gouttes dans les systèmes passifs ne repose que sur la géométrie de l'intersection et les débits utilisés tandis que les systèmes actifs font intervenir en outre une perturbation extérieure pour déclencher le processus. Nous nous sommes tournés vers les systèmes passifs du fait de la simplicité de leur mise en œuvre.

Les systèmes passifs peuvent être répartis selon la géométrie de l'intersection : les systèmes à « flux colinéaires », les systèmes à « flux convergents » et les systèmes à « flux croisés » (Figure 4.1).

Géométries à...

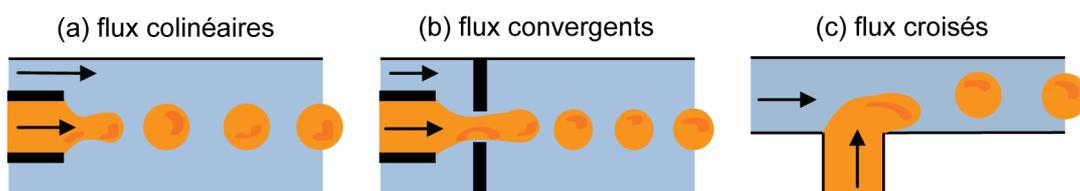


Figure 4.1. Différents types de systèmes passifs de production de gouttes : (a) pour les systèmes à flux colinéaires, les liquides avant la jonction ont la même direction d'écoulement, (b) les systèmes à flux convergents sont similaires à ceux à flux colinéaires avec en plus un étranglement peu après la jonction, (c) les systèmes à flux croisés désignent deux intersections de canaux avec un angle non nul.

La Figure 4.1(a) montre un système à flux colinéaires. Le canal de liquide de goutte est emboîté dans le canal de liquide environnant. Les gouttes se forment naturellement à

l'embouchure. La Figure 4.1(b) présente une géométrie à flux convergents. La situation est identique au cas précédent à l'exception d'un étranglement du canal principal en face de l'embouchure du canal de goutte. Ce rétrécissement force le pincement du liquide de goutte, ce qui favorise la génération de gouttes. Le dernier modèle, Figure 4.1(c), montre un système à flux croisés avec une intersection de deux canaux à angle droit, appelée jonction en T.

Trois principaux régimes d'écoulement de deux liquides non miscibles peuvent survenir dans un microcanal (Figure 4.2). Il peut apparaître des gouttes libres, si la goutte ne touche pas les parois latérales et/ou verticales du canal, des gouttes confinées si la goutte remplit entièrement la section du canal ou encore deux flots parallèles.



Figure 4.2 Trois régimes d'écoulement : régimes de gouttes libres (a), de gouttes confinées (b) et de jets (c).

Dans le cas des gouttes libres, la cassure de la goutte se produit lorsque l'entraînement exercé sur la goutte par le fluide porteur surpasse la tension interfaciale qui résiste à la déformation de la goutte. Dans le cas des gouttes confinées, la goutte remplit entièrement la section du canal, la pression de l'huile sur la goutte augmente au niveau de l'interface jusqu'à produire une rupture.

La formation de gouttes s'explique assez facilement de manière qualitative : prenons l'exemple de gouttes d'eau dans l'huile. Dans une première phase, l'eau ne se répand pas dans le canal principal en raison de l'écoulement de l'huile. Pendant ce temps, la pression de l'eau s'accroît jusqu'au point de dépasser celle de l'huile. L'eau entre alors dans le canal principal et au fur et à mesure qu'elle remplit ce canal, elle offre une surface d'appui de plus en plus importante à l'huile. La pression de l'huile sur le colorant grandit, le jet d'huile pince le filet d'eau jusqu'à la rupture. Une goutte est créée, l'écoulement de l'eau est à nouveau interrompu et le cycle recommence.

Terminologie

En fonction de leur rôle, les liquides sont désignés sous différentes appellations, avec plusieurs variantes. Le liquide qui forme des gouttes est indifféremment désigné sous les noms de liquide de goutte, liquide de phase discrète ou liquide de phase discontinue. Le liquide qui entoure les gouttes est appelé liquide porteur ou liquide de phase continue ou encore liquide du milieu environnant.

De même, nous appelons goutte libre ou goutte non confinée des gouttes qui ne remplissent pas entièrement la section du canal. Il est à noter que ce terme recouvre à la fois les gouttes sphériques et celles discoïdales. A l’opposé, goutte confinée ou « plug » désigne une goutte qui remplit entièrement la section du canal formant ainsi un bouchon. Le terme anglais « slug » fait référence à des gouttes dans un gaz.

Nous avons au cours de thèse choisi de travailler avec une géométrie à flux croisés. C’est une configuration très répandue car elle est simple et robuste. Du point de vue expérimental, les manipulations sont facilitées du fait des canaux bien séparés spatialement.

4.1.2 Paramètres physiques et mouillage

Plusieurs forces et paramètres physiques interviennent dans la formation des gouttes : les forces de frottement visqueuses, la pression capillaire, l’inertie et la viscosité, la densité, les tensions de surfaces, les débits ou les pressions, les dimensions géométriques des canaux. Ce qui est fondamental dans ce phénomène, ce sont la comparaison des différentes forces et la comparaison des propriétés des deux liquides non miscibles. Des grandeurs permettent de quantifier ces rapports comme le nombre capillaire Ca , le rapport des débits φ , le rapport des viscosités ζ et le nombre de Reynolds Re (Tableau 4.1).

Paramètre	Formule	Influence
Nombre capillaire Ca	$Ca = \frac{\mu U}{\gamma}$	Caractérise l’importance relative des forces visqueuse et capillaire.
Ratio des débits φ	$\varphi = \frac{Q_d}{Q_c}$	Utile pour déterminer le régime de goutte : libre, confinée, ou jet.
Ratio des viscosités ζ	$\zeta = \frac{\mu_d}{\mu_c}$	Caractérise la cassure des gouttes.
Nombre de Reynolds Re	$Re = \frac{\rho UL}{\mu}$	Caractérise l’importance de l’inertie par rapport aux forces visqueuses.

Tableau 4.1 Paramètres impliqués dans la formation de gouttes. Les indices c et d désignent les liquides de phase continue et discontinue. Les différentes grandeurs sont définies avec μ , γ , ρ la viscosité, la tension superficielle et la masse volumique, D le débit, U la vitesse caractéristique de l’écoulement et L la longueur caractéristique d’écoulement.

Un autre facteur important est l’environnement des liquides : les matériaux dans lesquels sont fait les canaux et le traitement effectué définissent les propriétés de mouillage. Ce phénomène est primordial lorsqu’il s’agit des gouttes puisqu’il caractérise le

comportement d'un liquide sur un substrat (Figure 4.3). Pour obtenir une goutte d'eau dans l'huile par exemple, on recherche un matériau le plus hydrophobe possible.

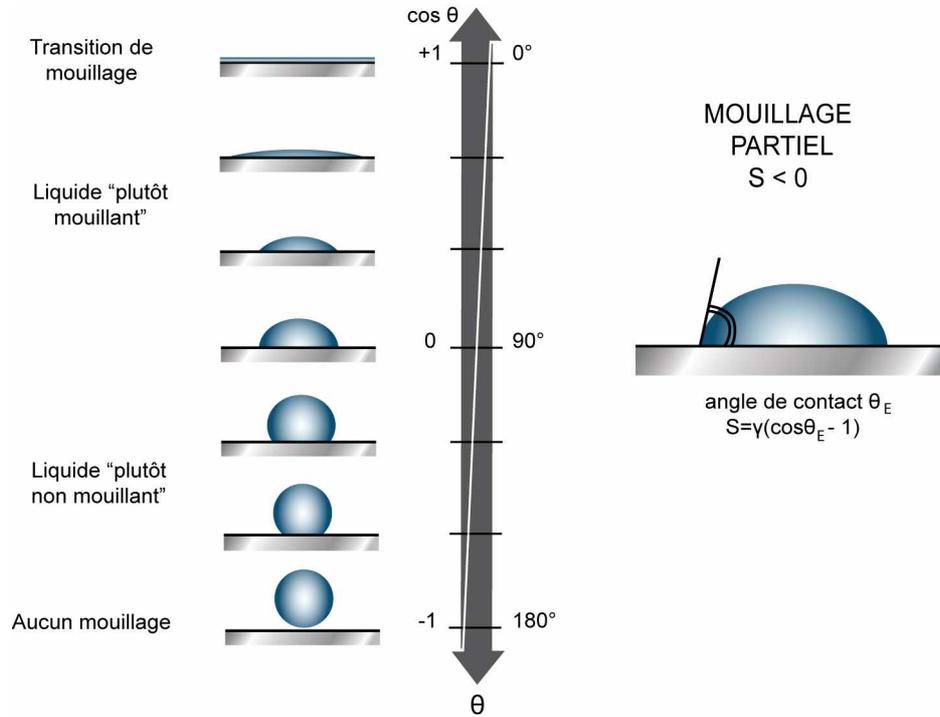


Figure 4.3 Degré de mouillage d'un liquide sur un matériau et angle de contact θ associé.

Le comportement d'une goutte sur un solide est caractérisé par le paramètre d'étalement S , qui mesure la différence entre l'énergie de surface du substrat sec E_{sec} et l'énergie de surface du substrat mouillé $E_{\text{mouillé}}$ par unité de surface :

$$S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} \quad (4.1)$$

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (4.2)$$

où les trois tensions sont successivement la tension superficielle solide/air, solide/liquide et liquide/air.

$S > 0$: mouillage total

Si S est positif, le liquide s'étale complètement pour abaisser l'énergie superficielle. L'état final est un film d'épaisseur nanoscopique qui résulte d'une compétition entre les forces moléculaires et capillaires.

$S < 0$: mouillage partiel

La goutte ne s'étale pas et forme à l'équilibre une calotte sphérique qui s'appuie sur le substrat en faisant un angle de contact θ_E . En fonction des valeurs de θ_E , on peut qualifier un liquide de « plutôt mouillant » pour $\theta_E \leq \pi/2$ et un liquide de « plutôt non mouillant » pour $\theta_E \geq \pi/2$. La loi de Young, obtenue en faisant le bilan des forces agissant sur la ligne de contact à l'équilibre, permet d'établir la relation :

$$\gamma \cos(\theta_E) = \gamma_{SO} - \gamma_{SL} \quad (4.3)$$

En reportant (4.3) dans (4.2), il vient :

$$S = \gamma(\cos \theta_E - 1) \quad (4.4)$$

Dans le cas de la formation de gouttes en microfluidique, il y a compétition de mouillage entre deux liquides. L'idéal consiste à coupler un liquide parfaitement mouillant avec un liquide parfaitement non mouillant pour le matériau des canaux. Dans la réalité, c'est une fois de plus la comparaison entre les deux liquides qui importe. Le liquide le plus mouillant est alors le liquide porteur lorsqu'un régime de goutte se produit. Des traitements de surfaces existent afin de contrôler le mouillage. Des traitements chimiques permettent de passer d'un comportement hydrophobe à un comportement hydrophile tandis que des traitements physiques permettent d'accentuer une tendance hydrophobe/phile.

4.1.3 Huiles

Les liquides adaptés à la formation de gouttes doivent être non volatils à température ambiante, inertes avec le matériau de la puce et de faible tension de surface afin d'éviter qu'ils ne se polluent pour abaisser leur tension superficielle. Il existe plusieurs familles d'huiles : les huiles silicones, les huiles carbonées et les huiles fluorées. Le Tableau 4.2 rapporte quelques unes de leurs propriétés physiques.

	ρ kg/m ³	μ mPa/s	ν cSt	γ mN/m	n_D -
HUILES SILICONES					
PDMS (M=3780g/mol)	960	48	50	20,9	-
PDMS (M=28000g/mol)	971	971	1000	21,2	-
PDMS (M=204000g/mol)	977	293100	300000	21,5	-
[Guillot 05]	-	235	-	24	-
HUILES ALCANES					
Nonane	721	0,71	0,98	22,9	1.4054
Décane	753	0,92	1,22	23,9	1.41023
Dodécane	718	1,35	1,88	25,4	1.4216
Hexadécane	780	3,34	4,28	27,6	1.4345
HUILES FLUOREES					
Perfluorodécane	1908	5,1	2,67	15	1.31
FC40	1855	4,08	2,2	16	1.290
FC70	1940	24	12	18	1.303
HFE 7500	1614	1,24	0,77	16,2	1.29

Tableau 4.2 Quelques caractéristiques d'huiles silicones, alcanes et fluorées : la masse volumique ρ , la viscosité dynamique μ , la viscosité cinématique ν , la tension de surface γ , et l'indice optique n_D [de Genes 05, Guillot 05, 3M Corp, Tang 09, Weast 72, Boit 76].

Les PDMS font partie des huiles silicones. Etant donné que l'on utilise déjà le PDMS pour fabriquer les puces, leur utilisation en tant que liquide porteur serait tout indiquée, cela répondrait bien à la problématique du mouillage. Mais le problème vient de leur

grande viscosité qui les rend pour la majorité d'entre eux inaptés à la microfluidique. D'autres huiles silicones de plus faibles viscosités sont parfois utilisées ([Guillot 05] huiles de chez Rhodorsil $\mu= 20\text{cP}$ ou 100cP , [Anna 03] avec du Span 80 comme tensioactif).

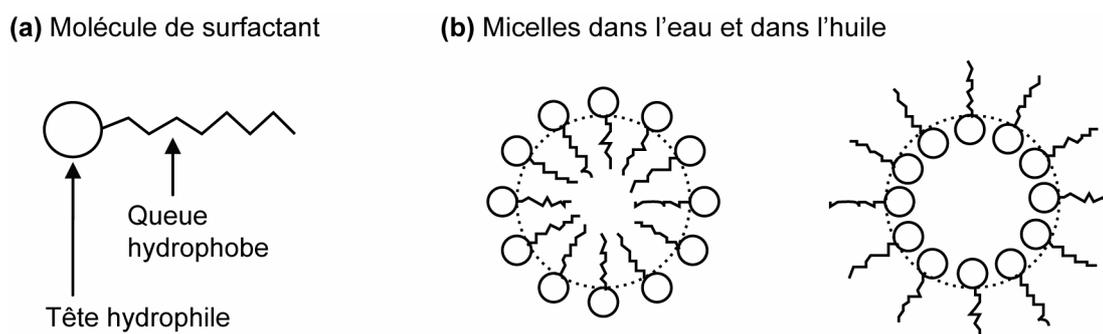
Les huiles carbonées désignent les alcanes, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Les alcanes présentés dans le Tableau 4.2 vont du nonane à l'hexadécane. Ils sont non volatils, la pression de vapeur saturante du nonane à 20°C est de 5mbar . Ce sont des liquides stables et apolaires et sont par conséquent non réactifs vis-à-vis de la surface de support. Ils ont une viscosité faible, comparable à celle de l'eau, et qui croît avec le nombre d'atomes de carbone, tout comme leur tension superficielle. L'hexadécane est une huile très utilisée en microfluidique [Thorsen 01, Ahn 06, Guillot 05, Cordero 08], le plus souvent en combinaison avec du SPAN 80 comme tensioactif.

Les huiles fluorées présentent de faible tension de surface ($\gamma \sim 18\text{mN.m}^{-1}$), de faible viscosité, également comparable à l'eau. Elles sont très utilisées en microfluidique en raison de leur inertie et de leur biocompatibilité [Boedicker 08]. Les tensioactifs associés couramment sont des perfluoroalcools.

D'autres huiles sont parfois rencontrées dans les publications : huiles de maïs Mazola [Ozen 06], trioctanoin [Hsiung 06]. Nous avons travaillé avec de l'huile de paraffine (Cooper) au début puis essentiellement avec des huiles fluorées : perfluorodecaline (P9900, Sigma Aldrich) et le FC40 (3M Corp).

4.1.4 Tensioactif

Nous avons cité dans la section précédente des tensioactifs en les associant à une famille d'huile. La Figure 4.4 montre de manière schématique une molécule de tensioactif et des formations de molécules, appelées micelles.



Un tensioactif est une molécule constituée de deux parties aux comportements opposés. L'une, hydrophile, est soluble dans l'eau et dans les autres liquides à forte constante diélectrique. L'autre partie, au contraire, est hydrophobe. La partie hydrophile peut être un ion formant la tête polaire de la molécule tandis que la partie hydrophobe est une longue chaîne aliphatique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$. Une échelle de classification, dénommée *HLB* pour balance

hydrophile/hydrophobe, a été créée pour rendre compte du degré de solubilisation des tensioactifs dans l'eau ou l'huile. Entre 0 et 7 se trouvent les tensioactifs plutôt solubles dans l'huile et au-delà de 7 ceux plutôt solubles dans l'eau.

Les tensioactifs trouvent des applications industrielles dans les moussants et antimoussants, les agents de mouillage, les détergents, les solubilisants de produits organiques et enfin comme stabilisants dans les émulsions eau/huile et huile/eau. C'est cette dernière application qui nous intéresse ici. Leur utilisation permet non seulement de limiter la coalescence des gouttes mais améliore aussi les conditions de mouillage.

De fait, les molécules du tensioactif vont se placer à l'interface entre l'eau et l'huile, leur tête pointant vers l'eau, et font chuter la tension de surface entre les deux liquides. En général, l'utilisation de tensioactif permet de diviser au moins par 10 les énergies $\gamma_{h/e}$. Pour une émulsion peu durable, il suffit de descendre à $\gamma_{h/e} = 5\text{mJ/m}^2$ environ et pour une émulsion bien stable, il faut $\gamma_{h/e} < 0.5\text{mJ/m}^2$. Une règle empirique due à Bancroft, affirme que si le tensioactif est plutôt soluble dans l'huile ($HLB \sim 3$ à 6), il formera des émulsions eau/huile et s'il est plutôt soluble dans l'eau ($HLB \sim 8$ à 18), il formera des émulsions huile/eau. Nous nous sommes intéressés aux tensioactifs se mélangeant dans l'huile car nous visons la création de microréacteurs biochimiques. D'un point de vue pratique, mélanger le tensioactif à l'huile et non à l'eau est avantageux car cela enlève une étape préparatoire de l'échantillon.

Une particularité des molécules de tensioactif est qu'ils peuvent s'associer pour former des micelles. Dans le cas d'un tensioactif ionique dissous dans l'eau, il s'agit d'agrégats où toutes les têtes polaires sont dirigées vers l'eau et toutes les queues aliphatiques sont protégées à l'intérieur. Les micelles apparaissent lorsque la concentration en tensioactif c est supérieure à la concentration micellaire critique cmc :

$$cmc = V^{-1} \exp\left(-\frac{n_L U_L}{2kT}\right) \quad (4.5)$$

avec V , le volume par chaîne, n_L est le nombre de groupe hydrophobe dans une molécule de tensioactif, U_L est l'énergie de transfert d'un groupe hydrophobe. On remarque ainsi que si n_L est grand, c'est-à-dire pour de longues chaînes carbonées, la cmc est très petite. Pour des concentrations $c < cmc$, le tensioactif existe sous forme de molécules isolées. Pour des concentrations $c > cmc$, une partie du tensioactif s'agrège en micelles. Il reste une population non agrégée du tensioactif dont la concentration est constante et égale à la cmc .

L'intérêt est de se placer au dessus de la cmc pour avoir le plus de molécules isolées de tensioactif possible qui puissent venir se placer à l'interface eau-huile. Il n'est pas dans notre intérêt cependant d'utiliser une trop forte concentration de tensioactif car cela change les propriétés physiques du liquide, notamment cela le rend plus visqueux et la présence de nombreux agrégats pourrait induire l'obstruction des microcanaux.

4.2 Premiers essais

4.2.1 Gestion des débits

Les travaux sur les microgouttes sont relativement récents puisque la première étude sur la formation de gouttes en microfluidique a été faite en 2001 [Thorsen 01]. Depuis, de nombreux groupes de par le monde se sont intéressés aux microgouttes, tant à leur production et à leur manipulation qu'à leurs applications.

La thématique des microgouttes est entièrement nouvelle au sein de notre groupe de recherche. Une période d'adaptation a été nécessaire pour se familiariser avec ces systèmes biphasiques, pour comprendre les nouvelles contraintes de la microfluidique digitale par rapport à celle en flux continu. Après s'être heurtés aux différents problèmes propres aux gouttes, nous avons abouti à l'élaboration d'un protocole permettant d'obtenir rapidement une production de gouttes stable.

Les premiers essais ont été réalisés avec de l'eau déionisée et de l'huile d'olive (huile de cuisine). Ceci a permis de se confronter aux problèmes d'instabilité des régimes dus à des effets de pistons des seringues (accumulation de la pression puis relâchement), à la difficulté de distinguer et d'identifier les liquides, à la question du mouillage.

Une difficulté consiste à reconnaître les différentes phases mises en jeu dans les canaux : huile, eau, air sont au départ tous présents dans les canaux. La grande différence d'indice optique entre l'air et les liquides permet d'identifier les bulles d'air aux dioptries très marqués. Il suffit d'attendre quelques instants pour que l'air soit évacué, poussé par les liquides, et si nécessaire augmenter les débits permet de décrocher une bulle coincée. Pour départager l'huile de l'eau, le plus simple est d'observer le comportement des liquides au niveau de la jonction. Si le matériau est à tendance hydrophobe, l'eau va former une goutte tandis que l'huile va mouiller les parois. Quel que soit l'emplacement dans le réseau des canaux, le liquide de goutte sera alors l'eau et le liquide environnant l'huile.

Amener les deux liquides ensemble au niveau de la jonction peut s'avérer compliqué. L'utilisation de forts débits ($\approx 300-1000\text{nL/s}$) peut déboucher sur la prédominance d'un liquide sur l'autre et le remplissage des canaux par un seul liquide, ce qui entraîne la perte de repère pour identifier les phases. On ne sait plus si en actionnant la seringue d'huile on chasse l'eau qui s'est accumulée dans le canal huile ou n'ayant pas remarqué le dioptre eau-huile, on bascule dans la situation inverse et l'on noie le canal eau avec de l'huile... Débloquer ce genre de situation représente une perte de temps. Aussi l'idéal est de conserver les deux liquides présents au niveau de la jonction en évitant que l'un ne prenne le pas sur l'autre. L'utilisation de faibles débits ($\approx 30\text{nL/s}$) évite ce genre de problèmes mais requiert plusieurs minutes de patience.

La Figure 4.5 synthétise une méthode efficace qui évite les phénomènes de va-et-vient des liquides au niveau de la jonction et permet d'obtenir des gouttes en quelques minutes.

Les étapes sont détaillées dans la légende. Le principe consiste à noyer les canaux avec de l'huile afin de mouiller les parois en utilisant un fort débit. Cela facilite par la suite la formation des gouttes en évitant une éventuelle compétition de mouillage. Ensuite, après insertion du capillaire d'eau, on utilise un débit d'eau fort et on diminue celui d'huile pour amener rapidement l'eau au niveau de la jonction. Le débit d'huile est réduit mais pas stoppé. En branchant le capillaire de sortie, cela crée une aspiration, l'écoulement global est orienté dans la seule direction de la sortie. Un régime de jet s'établit naturellement dans le microcanal. Il suffit alors de diminuer le débit d'eau pour faire apparaître un régime de gouttes.

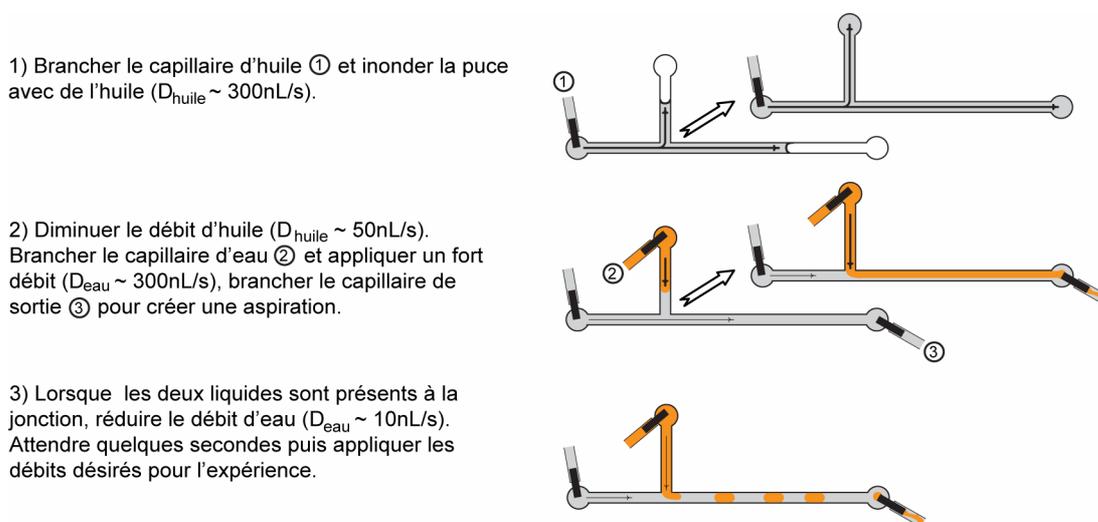


Figure 4.5 Protocole permettant d'établir un régime de goutte dans une jonction en T.

Obtenir un régime stable n'est pas immédiat. Après l'établissement d'un écoulement dans le bon sens, il reste encore à stabiliser la production des gouttes. Les phénomènes de piston dus à la compression/décompression des matériaux engendrent des instabilités. Aussi est-il recommandé d'utiliser des matériaux rigides. Eviter les bulles d'air dans les seringues et les poches d'air dans les canaux, utiliser des seringues en plastique dur voire des seringues en verre, sont autant d'éléments qui permettent d'améliorer la stabilité du système. Le PDMS lui-même peut se déformer sous la pression. Le verre ou le polymère commercialisé sous le nom de Northern Optical Adhesive sont plus rigides et seraient mieux adaptés, mais la microfabrication est plus complexe et le prix des matériaux plus élevé.

4.2.2 Qualité des canaux

La Figure 4.6 montre la formation d'une goutte d'eau dans de l'huile d'olive. Il s'agit de notre toute première réalisation de génération de goutte. Aucun traitement de surface ni même tensioactif n'est utilisé. Cela coïncide également avec les premières puces microfluidiques créées, la qualité des canaux n'est pas parfaite. La goutte a une forme de

disque, complètement aplatie dans le canal de hauteur $24\mu\text{m}$ et largeur $200\mu\text{m}$. Il est intéressant de noter sa forme en pointe. Ce n'est pas dû à la dynamique de formation de la goutte mais à l'interaction avec la paroi : la goutte a tendance à adhérer. Les aspérités peuvent « accrocher » une goutte.

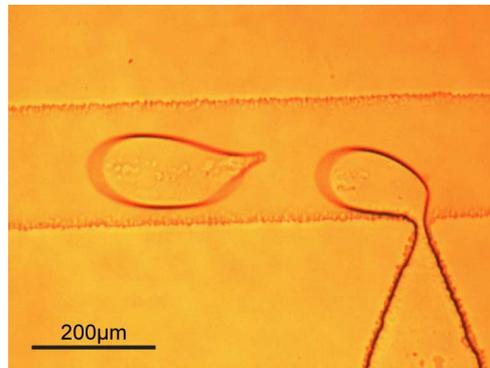


Figure 4.6 Photographie d'une goutte d'eau dans de l'huile d'olive, la première réalisation d'une longue série.

La présence de débris perturbe complètement le système. Il peut forcer la coalescence de deux gouttes consécutives ou au contraire scinder une goutte en deux (Figure 4.7) ou encore conduire à l'obstruction complète du canal. La qualité des canaux est primordiale et l'amélioration du procédé de microfabrication a été une étape préliminaire à la production régulière de gouttes.

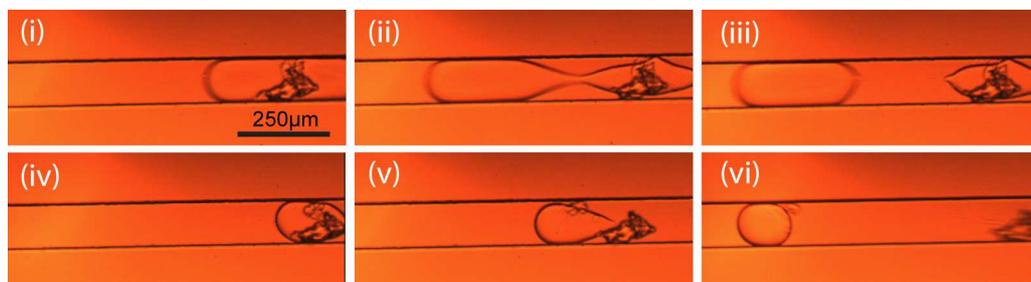


Figure 4.7 Cassure d'une goutte sur un débris de PDMS dans le microcanal : (i) arrivée d'une goutte sur un débris de PDMS bouchant le canal, (ii) élongation de la goutte, (iii) cassure de la goutte, (iv) reformation d'une goutte arrondie au niveau du débris, (v) détachement de la goutte et (vi) propagation dans le canal.

Après un premier test avec de l'huile d'olive, nous avons recherché des huiles appropriées à nos expériences. Nous avons travaillé avec de l'huile de paraffine (Cooper) au début puis essentiellement avec des huiles fluorées : perfluorodécane (P9900, Sigma Aldrich) et le FC40 (3M Corp).

4.2.3 Stabilité de l'émulsion et mouillage du PDMS et du verre

Il apparaît ainsi que des canaux nets facilitent l'écoulement des gouttes. Mais ce n'est pas suffisant. Les gouttes une fois formées peuvent fusionner si elles viennent à se heurter. Par ailleurs, même avec des canaux parfaits, le mouillage reste une problématique épineuse. En l'absence de tout traitement, une compétition de mouillage apparaît qui perturbe la production de goutte. La Figure 4.8 montre la formation de goutte d'un mélange eau-glycérol dans la perfluorodécane, en l'absence de tensioactif.

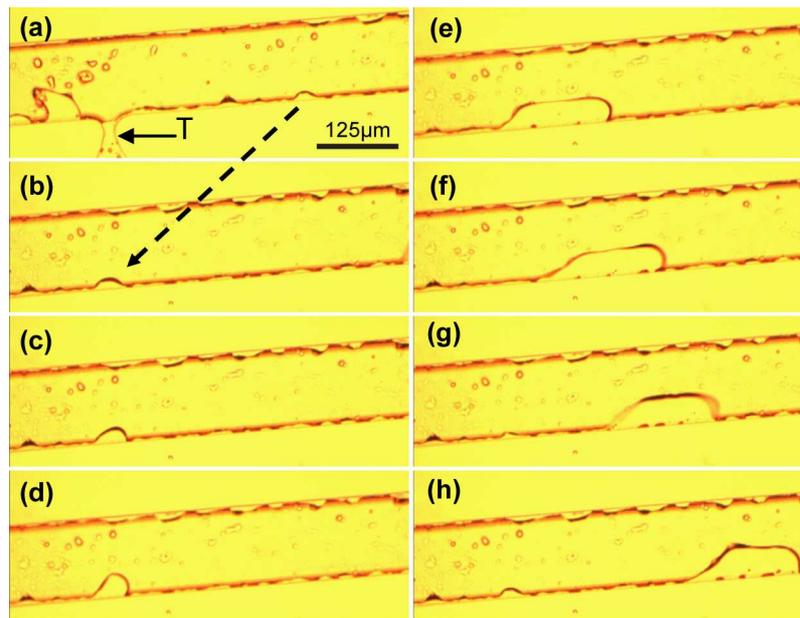


Figure 4.8 Photographies de l'écoulement de « gouttes » d'un mélange eau-glycérol dans de la perfluorodécane. La flèche pleine indique la jonction en T et la flèche en pointillés indique un recadrage de la caméra sur la formation d'une poche de liquide de goutte.

Sur la photographie 4.8 (a), la jonction en T est visible (pointée par la flèche pleine), le canal principal (horizontal) est rempli d'huile et l'on peut distinguer le dioptre eau-glycérol/huile au niveau de l'embouchure de la jonction. Sur les photographies 4.8(b-d), une poche du mélange eau-glycérol grossit au cours du temps. La formation de cette poche en aval de la jonction indique que le liquide de goutte s'écoule le long de la paroi ce qui met en évidence un problème de mouillage. En grossissant, la poche subit la pression de l'huile jusqu'au point de se laisser emporter, donnant l'impression d'une goutte rampant le long de la paroi (Figure 4.8 (e-h)).

Même dans les situations où la goutte est confinée dans le canal, les dioptres avant et arrière sont asymétriques (Figure 4.9 (a-b)). Alors que le dioptre eau-huile avant a une forme convexe, le dioptre arrière est complètement déformé et varie au cours du mouvement de la goutte, traduisant encore un problème de mouillage.

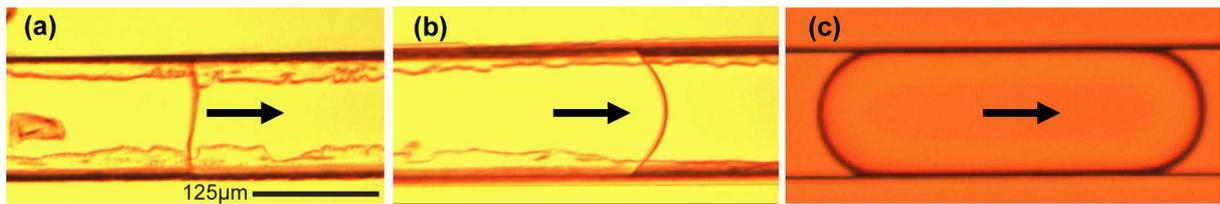


Figure 4.9 Photographies montrant les dioptries avant et arrière d'une même goutte en l'absence de tensioactif (a-b) et en présence de tensioactif (c). Les flèches indiquent la direction de l'écoulement.

L'emploi d'un tensioactif apporte une nette amélioration. Pour les huiles fluorées, nous avons utilisé comme tensioactif, le 1H-1H-2H-2H perfluorodécane-1-ol. Le tensioactif se présente sous forme de poudre et une solution d'huile est préparée avec des proportions de tensioactif comprises entre 0,5% et 4% (en masse).

L'emploi du tensioactif contribue à la stabilisation de la production de gouttes et agit sur la forme de la goutte. Il rétablit en particulier la symétrie des dioptries (Figure 4.9 (c)). Cet aspect est maintenu durant l'écoulement de la goutte dans le microcanal.

Avec le tensioactif, la figure de l'écoulement est plus lisse. La formation de goutte est possible mais des problèmes de mouillage peuvent persister. Dans certaines zones du canal, des poches de liquide de gouttes stagnent faisant périlcliter la formation des gouttes. Il s'ensuit des écoulements aux formes diverses, stratifiés (Figure 4.10 (a-d)) ou en collier de perles (Figure 4.10(e-h)). Dans le premier cas, le filet de liquide de goutte s'épaissit et s'amincit régulièrement. Dans le second, la position des ventres et des nœuds peut être fixe dans le canal telle une onde stationnaire (Figure 4.10 (e-f)). ou bien l'agencement peut être perturbé par l'arrivée d'un volume plus important de liquide (Figure 4.10 (g-h)).

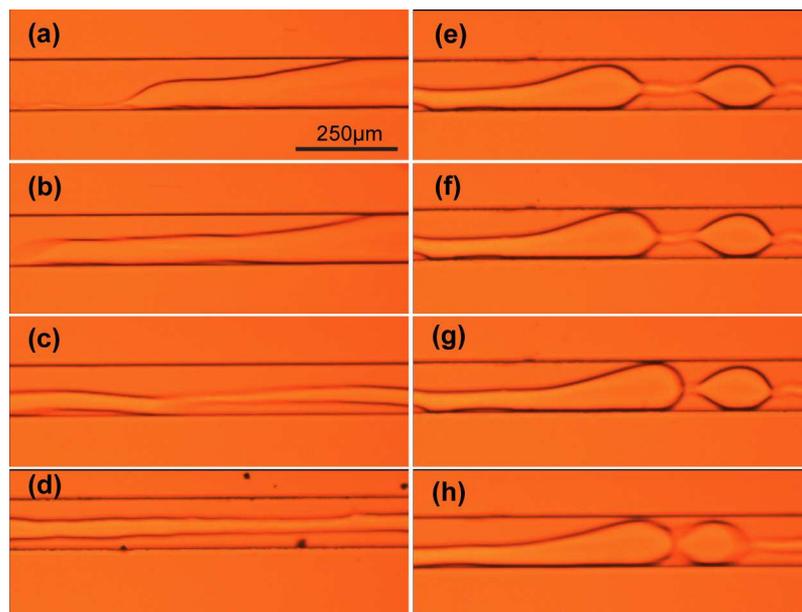


Figure 4.10 Différents motifs d'écoulement pour un même débit : stratifié sur les photographies (a-d), en collier de perles sur les photographies (e-h).

Cette compétition de mouillage provient du fait que le verre et le PDMS sont tous les deux hydrophiles. Il existe différentes solutions pour renverser la tendance. Le verre est un solide de haute tension critique superficielle ($\gamma_c \sim 150\text{mN/m}$). Il est donc mouillé par la grande majorité des liquides. Sa tension critique superficielle peut être abaissée à quelques 20mN/m en le recouvrant d'un tapis moléculaire hydrophobe de type $-(\text{CH}_2)-$ par le biais d'une silanisation. Le groupement trichlorosilane va réagir chimiquement avec les silanols présents à la surface, greffant la chaîne hydrophobe sur le verre.

Pour le PDMS, il existe également des procédés pour le rendre hydrophobe. Les traitements de surfaces font l'objet de tests dans chaque groupe de recherche. Divers protocoles ont été proposés mais souvent il est nécessaire d'adapter la recette. Par ailleurs une difficulté liée au PDMS est que les traitements tiennent mal car il s'agit d'un matériau mou. Aussi, le comportement hydrophobe évolue dans le temps. Il est possible également de microstructurer voire nanostructurer la surface pour renforcer la tendance hydrophobe du matériau. Par contre, cela induit des étapes de microfabrication supplémentaires (création d'un moule et presse) et il faut anticiper les besoins avant le collage plasma. A noter récemment la publication d'une méthode qui semble fiable et de qualité pour faire un traitement sur des puces déjà scellées [Schneider 10].

Nous n'avons pas réalisé de traitement de surface élaboré pour rendre les matériaux hydrophobes. Afin de maintenir le nombre d'étapes technologiques aussi faible que possible, un séjour prolongé (24h) à l'étuve a fourni l'essentiel du traitement. Dans certains cas, les canaux ont également été lavés par une solution d'huile saturée en tensioactif, ce qui permet d'adsorber des molécules de tensioactif sur les parois du PDMS.

Nous avons fait quelques essais avec des puces entièrement en PDMS. La microfabrication reste simple : il suffit d'ajouter une épaisseur de PDMS sur la lamelle de microscope et de réaliser deux collages plasma successifs (Chapitre 3). Cependant, on retrouve les mêmes résultats que pour les puces verre-PDMS en terme de stabilité de production des gouttes, c'est pourquoi nous avons continué à travailler avec la technologie verre-PDMS.

Au final, en suivant ce procédé et avec l'utilisation de tensioactif, nous avons été en mesure de produire des trains de gouttes stables dans les canaux comme le montrent les photographies de la Figure 4.11. Les images 4.11(a-d) présentent des gouttes juste après leur formation, le débit d'huile diminue progressivement impliquant une augmentation en taille des gouttes. Sur les images 4.11(e-h), des trains de gouttes confinées se succèdent, de plus en plus longs (\sim plusieurs fois le champ de la caméra).

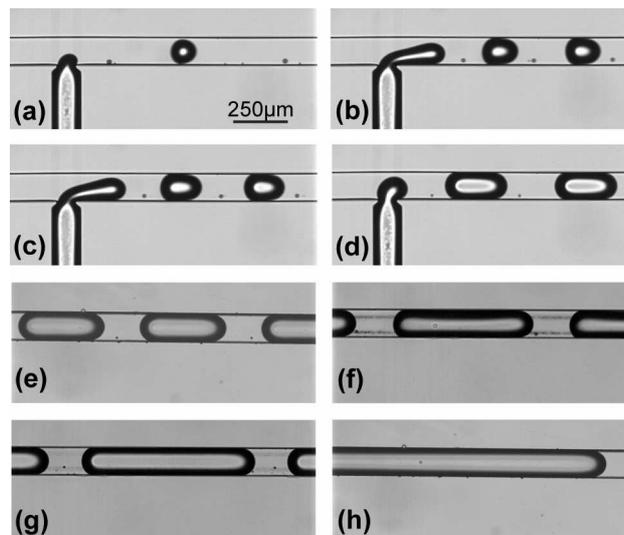


Figure 4.11 Photographies de trains de gouttes de glycol dans le FC40 au niveau de la jonction (a-d) et plus en aval dans le canal (e-h) pour différents débits.

4.3 Caractérisation des systèmes de production de gouttes

4.3.1 Production de gouttes avec un seul générateur

Choix des produits et des jonctions

Par la suite nous avons réussi à produire des gouttes de différentes morphologies (libres, confinées) et de différentes tailles de manière contrôlée. Deux géométries à flux croisés ont été testées : les jonctions en T à pointe biseautée et en Y. Pour les liquides, notre choix s'est tout d'abord porté sur des produits couramment utilisés en microfluidique. Deux types d'huile ont servi dans les expériences : une huile carbone (Paraffine Cooper) et une huile fluorée (FC40 3M Corp). L'huile carbone a été utilisée sans ajout de tensioactif tandis que 2% en masse de 1H,1H,2H,2H perfluoro-1-décanol (Fluorochem) ont été dissous dans l'huile fluorée. Ces huiles ont été testées avec une série de solvants : eau, glycérol, éthylène glycol, un mélange eau-glycérol (1:0.7 en masse) et éthanol. Les solutions d'alcools ont été choisies pour leur qualité de milieu à gain lorsqu'un colorant est dissous dedans. L'eau, qui est moins performante sur ce point, a été tout de même considérée pour sa biocompatibilité et le mélange eau-glycérol a été préparé pour sonder un éventuel compromis entre les deux aspects. Le Tableau 4.3 résume quelques propriétés physiques de ces solvants.

	ρ kg/m ³	μ mPa/s	ν cSt	γ mN/m	n_D -
Eau	998	1.00	1.00	73.05	1.3329
Glycérol	1261	-	-	63.4	1.4746
Eau-glycérol	1098	-	-	-	1.3841
Ethylène glycol	1109	-	-	47.7	1.4318
Ethanol	789	1.20	1.52	22.75	1.3611

Tableau 4.3 Quelques caractéristiques de l'eau, glycérol, d'un mélange eau-glycérol (1 :0.7 en masse), éthylène glycol et éthanol : la masse volumique ρ , la viscosité dynamique μ , la viscosité cinématique ν , la tension de surface γ , et l'indice optique n_D [Weast 72].

Dans le cas du couple huile FC40-eau, on peut estimer le nombre de Reynolds Re et le nombre capillaire Ca à :

- $Re \sim 10$,
- $Ca \sim 0.001$,

pour des canaux de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, et des débits de l'ordre de $1 \mu\text{L}/\text{min}$.

Diagrammes de phase

Afin de caractériser la production des gouttes, nous avons dressé les diagrammes de phase des jonctions testées pour différents couples huile/solvant. Ces diagrammes décrivent la relation entre les débits des liquides et la morphologie de l'écoulement. Parmi les régimes possibles, on trouve le régime de gouttes si l'écoulement est segmenté et le régime de jet si deux flots coulent continûment en parallèle. La Figure 4.12 montre les diagrammes de phase pour le glycol, l'eau, le mélange eau-glycérol et l'éthanol avec l'huile de paraffine dans une jonction en Y. Les débits de solvant et d'huile sont tracés selon l'axe des abscisses et des ordonnées. Pour déterminer la frontière entre le régime de gouttes et celui de jets, les débits sont scannés de 0 à $350 \text{nL}/\text{s}$. A la transition des régimes, un des jets devient instable et tend à se rompre pour former des gouttes. La frontière est déterminée par encadrement, en déterminant une première position sur le diagramme de phase appartenant clairement au régime de gouttes et une seconde position au régime de jets. Sur la photographie du moule en insert, une jonction à trois canaux est visible. L'huile est injectée dans le canal de gauche, le solvant dans le canal de droite, la branche du milieu n'est pas utilisée au cours de ces expériences.

Sur la Figure 4.12, on note la présence d'un régime de gouttes et d'un régime de jets pour le glycol, l'eau et le mélange eau-glycérol. Le régime de gouttes apparaît dans la partie supérieure gauche du diagramme ce qui indique qu'il s'agit de gouttes de solvant dans l'huile. Dans le cas de l'éthanol, seul un régime de jets est observé.

Les mêmes figures ont ensuite été tracées pour l'huile fluorée FC40 (Figure 4.13).

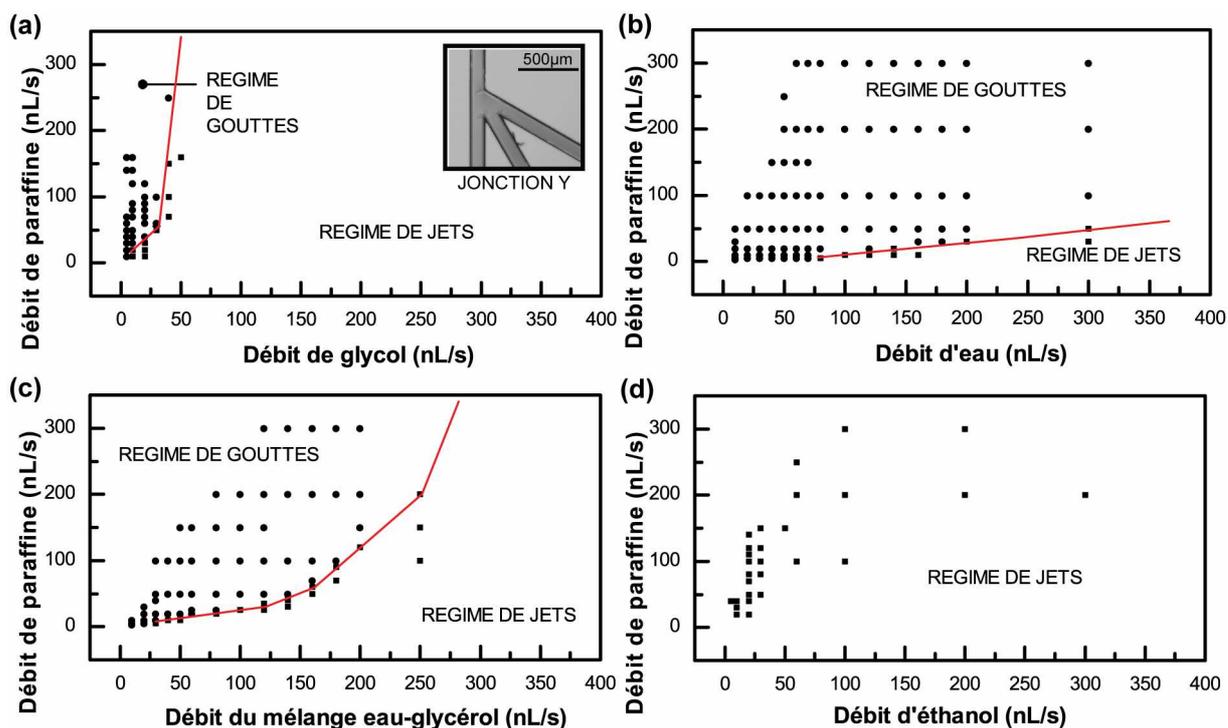


Figure 4.12 Diagrammes de phase dans une jonction en Y illustrant la relation entre les débits des liquides et les types d'écoulement pour des couples associant l'huile de paraffine à différents solvants : (a) glycol, (b) eau, (c) eau-glycérol et (d) éthanol.

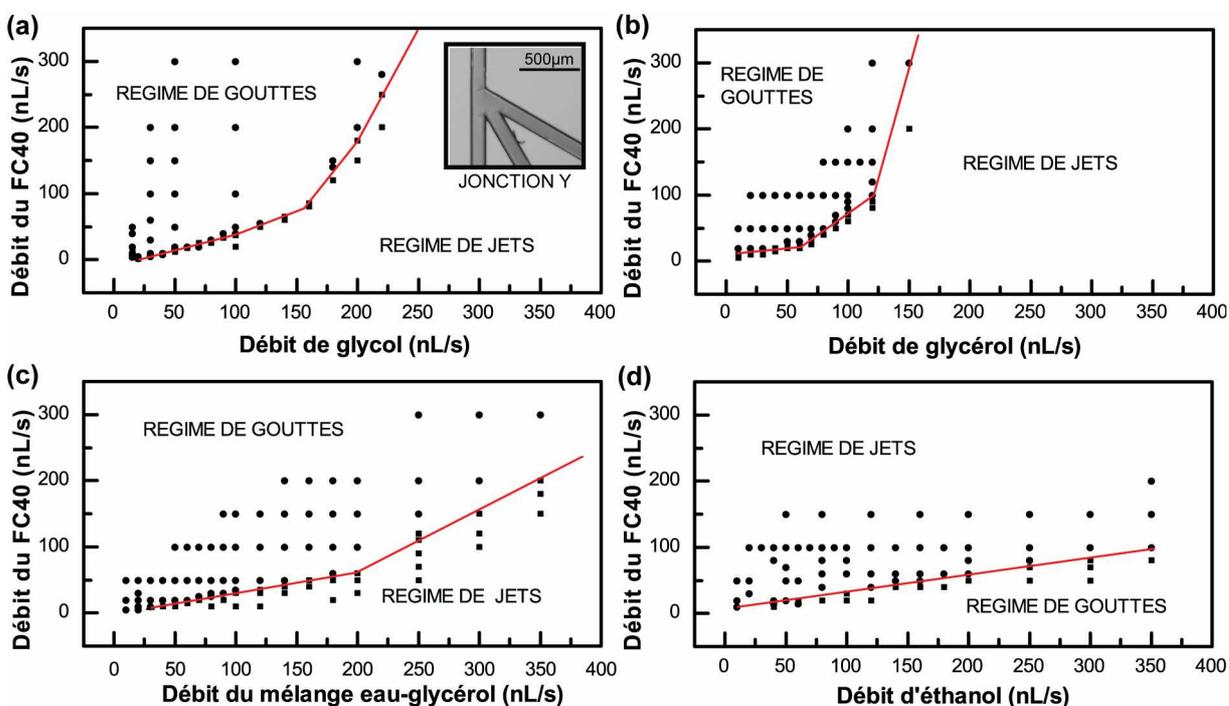


Figure 4.13 Diagrammes de phase dans une jonction en Y illustrant la relation entre les débits des liquides et les types d'écoulement pour des couples associant l'huile fluorée FC40 à différents solvants : (a) eau-glycerol, (b) glycérol, (c) éthanol et (d) glycol.

Avec l'utilisation de FC40, des régimes de gouttes et de jets sont reportés dans tous les cas. Des émulsions solvant/huile sont ainsi formées pour le glycol, le glycérol et le mélange eau-glycérol dans le FC40. La situation inverse se produit avec le couple éthanol/FC40 (le régime de goutte est rapporté dans la partie inférieure droite du graphe) : des gouttes d'huile dans l'éthanol sont formées. D'après le Tableau 4.3, on remarque que la tension superficielle de l'éthanol est particulièrement faible ($\gamma_{\text{EtOH}} = 22.75\text{mN.m}^{-1}$) par rapport aux autres solvants, et s'approche de la tension du FC40 ($\gamma_{\text{FC40}} = 16\text{mN.m}^{-1}$, Tableau 4.2). Cela expliquerait que l'éthanol mouille préférentiellement les parois du PDMS et conduit à une émulsion huile/solvant.

La Figure 4.14 montre quelques clichés caractéristiques d'écoulements.

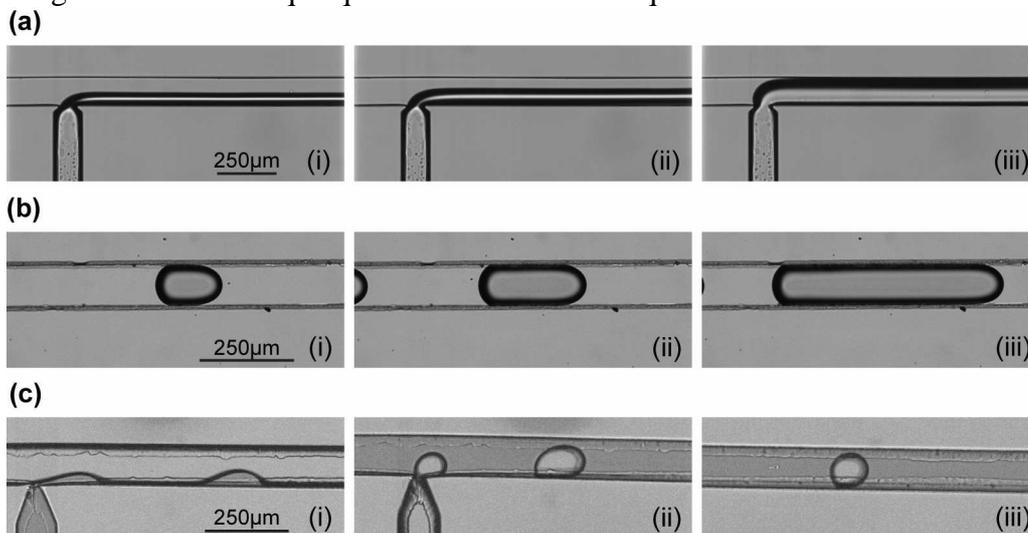


Figure 4.14 (a) photographies d'un régime de jets glycol/FC40 pour différents débits : 90nL/s pour le glycol et 500/200/10nL/s pour l'huile (i/ii/iii), (b) photographies d'un régime de gouttes confinées du mélange eau-glycérol dans le FC40 pour différents débits : 50nL/s pour le mélange eau-glycérol et 100/50/20nL/s pour l'huile (i/ii/iii), (c) photographies d'un régime de gouttes libres de FC40 dans l'éthanol pour différents débits : à débits égaux 40nL/s (i), 70nL/s pour l'éthanol et 3nL/s pour l'huile, formation de gouttes d'huile dans l'alcool (ii-iii).

Sur la série (a), il s'agit de jets de glycol et de FC40. Le débit de glycol est gardé constant à 90nL/s tandis que celui de l'huile passe de 500nL/s (i) à 200nL/s (ii) pour finir à 10nL/s (iii), d'où l'augmentation de la largeur du jet de glycol. Sur la série (b), des gouttes confinées du mélange eau-glycérol sont produites dans le FC40. Le débit du mélange eau-glycérol est fixé à 50nL/s et celui de l'huile va de 100nL/s à 50nL/s puis 20nL/s. La taille de la goutte augmente. La série (c) met en valeur l'inversion des rôles pour le couple éthanol/FC40. De la rhodamine B est mélangé à l'éthanol pour identifier les phases. Sur l'image (i), l'éthanol est injecté par le canal du bas et l'huile arrive par le canal principal. Les débits de solvant et d'huile sont tous les deux à 40nL/s. Des poches d'éthanol se

propagent le long de la paroi. Notez l'angle de contact de l'éthanol sur le PDMS, bien inférieur à 90° , ce qui montre que le produit mouille la paroi. Sur les images (ii-iii), l'éthanol est injecté depuis le canal principal et l'huile par le canal du bas. Les débits de solvant et d'huile sont respectivement 70nL/s et 3nL/s . On voit la formation de la goutte qui au départ interagit fortement avec la paroi puis qui ensuite s'écoule plus librement.

Nous avons utilisé sur ces photographies du colorant pour faciliter la reconnaissance des liquides. Par la suite, les gouttes contiendront toujours du colorant, car elles constituent le milieu actif des lasers. Or, le colorant se comporte un peu comme un tensioactif. Sa présence peut influencer la production des gouttes, aussi avons-nous réalisé des tests avec des solutions de colorant. Des préparations avec de la rhodamine 6G (Rh6G) ou de la sulforhodamine 640 (Su640) ont été réalisées à la concentration de $5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$, typique des concentrations utilisées pour le milieu à gain d'un laser. Nous n'avons pas remarqué de différence significative dans la production de gouttes entre deux solutions de colorants différents dissous dans un solvant identique, ni même entre deux solutions avec ou sans colorant. Les changements induits par les différences de tensions de surfaces entre les solutions sont sans doute moindres que les variations engendrées par les fluctuations des débits.

Etude de la précision des mesures

En raison des phénomènes de piston, compression et décompression du PDMS, la position des frontières sur les graphes des Figures 4.12 et 4.13 n'est pas absolue. En effet, il est possible de trouver des changements en fonction de la manière dont on applique les débits. La Figure 4.15 montre une séquence de photographies de gouttes d'eau dans le FC40 où le débit d'huile est maintenu constant à 100nL/s tandis que celui de l'eau augmente de 500nL/s à 1000nL/s puis redescend à 500nL/s . Lorsque le débit d'eau est augmenté, on passe d'un régime de goutte (i-ii) à un régime un peu étrange, intermédiaire entre les jets et les gouttes (iii). Lorsque le débit d'eau redescend un régime de jet apparaît clairement, qui disparaît complètement si l'on continue de descendre jusqu'à 500nL/s . Cette expérience met en évidence un effet d'hystérésis autour de 800nL/s (ii,v).

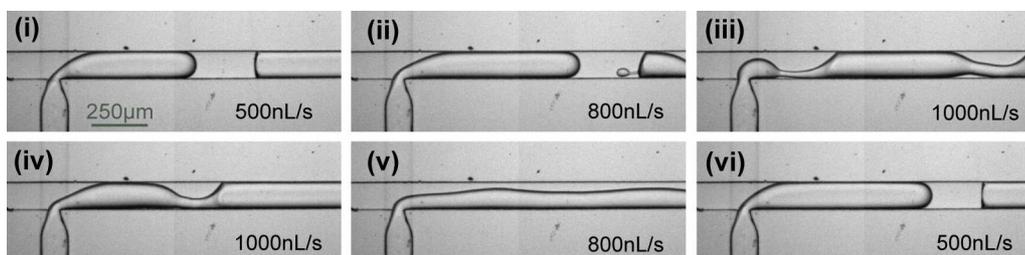


Figure 4.15 Photographies montrant des fluctuations d'état au niveau de la frontière pour des gouttes d'eau (à différents débits) dans du FC40 (débit d'huile constant 100nL/s).

Nous avons étudié la précision des mesures dans le cas du glycol et du FC40 dans une géométrie à jonction en T. Plusieurs relevés ont d'abord été faits sans suivre de protocole particulier dans l'application des débits. La Figure 4.16(a) rend compte des fluctuations importantes de la frontière.

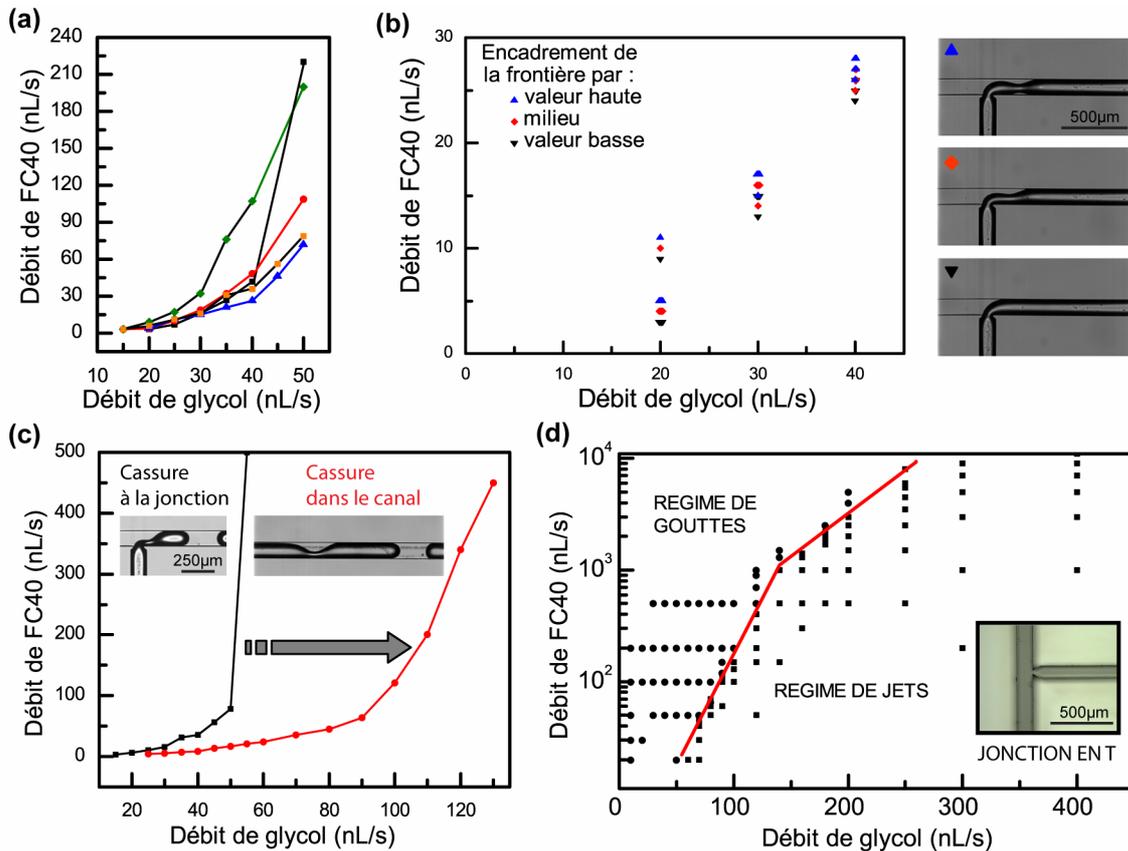


Figure 4.16 Diagrammes de phase du couple glycol/FC40 dans un dispositif à jonction en T : (a) frontières entre le régime de gouttes et celui de jets du couple glycol/FC40 relevées plusieurs fois sans protocole défini pour l'application des débits, (b) relevés successifs de la frontière suivant un protocole d'application des débits précis, (c) frontières établies au niveau de la jonction (courbe noire) et 15mm plus en aval dans le canal principal (courbe rouge), (d) diagramme étendu relevé loin de la jonction.

Nous avons alors fait des tests de répétitivité en suivant cette fois-ci un protocole précis. A partir du système au repos, le débit de glycol est augmenté progressivement jusqu'à apparition des gouttes. Quelques points de la frontière sont déterminés 5 fois d'affilée tout en prenant soin de laisser le système revenir à la normale entre chaque mesure. Déterminer le point d'une frontière est parfois ambigu. Aussi avons-nous procédé par encadrement comme expliqué précédemment et nous avons obtenu une précision de ± 1 nL/s. Les photographies de la Figure 4.16(b) montrent la transition entre le régime de jets et celui de gouttes. La différence entre les trois est légère car il s'agit du plus petit changement de débit ayant un effet remarquable sur l'écoulement. On voit le pincement du jet de glycol

qui par la suite conduit à la rupture. Nous avons considéré comme un régime de jet les situations où le liquide de goutte s'introduit dans le canal principal sans se rompre sur une distance supérieure à 2 fois la largeur du canal. Le graphe 4.16(b) somme les différents relevés. La plupart des points se superposent ou sont très rapprochés. Les écarts types sont de 2.4, 0.8 et 0.7nL/s pour les relevés correspondants à 20, 30 et 40nL/s. A l'exception d'une mesure, la répétitivité est plus précise que l'encadrement de la frontière. Par rapport à la Figure 4.16(a), le suivi d'un protocole améliore grandement la fiabilité de la mesure.

La Figure 4.16(c) rapporte un autre type d'incertitude, celle liée à l'instabilité de Rayleigh-Plateau du jet dans le microcanal. Le jet peut en effet se fractionner en gouttes plus en aval dans le canal. Sur le graphe (c) sont représentées la frontière établie au niveau de la jonction et celle établie 15mm plus loin. Le décalage important entre les deux courbes montre que la détermination de la frontière est relative au point d'observation dans le microcanal. Finalement, pour le couple FC40/glycol, qui est le couple de liquide que l'on a le plus utilisé au cours de ma thèse, nous avons tracé le diagramme de phase en suivant le protocole défini précédemment sur une large gamme de débits en se plaçant très loin dans le canal pour se mettre dans la situation concrète où la cavité optique est située à plusieurs centimètres de la jonction (graphe (d)).

Synthèse des résultats

Le Tableau 4.4 résume de manière booléenne l'ensemble des résultats sur la génération de gouttes.

	Eau	Eau-glycérol	Glycérol	Ethanol	Glycol
FC40	+	+	+	+	+
Paraffine	o	o	o	-	+

+ Production stable de gouttes

* Goutte d'huile dans le solvant

o Production instable de gouttes

- Pas de régime de gouttes observé

Tableau 4.4 Synthèse des tests de production de gouttes.

L'instabilité du régime de goutte notée pour les couples avec l'huile de paraffine est certainement améliorable avec l'utilisation d'un tensioactif (SPAN 80). Dans la suite des expériences, lorsque nous avons travaillé avec l'huile de paraffine, c'était pour tester le fonctionnement du laser à goutte avec une huile non fluorée.

4.3.2 Mise en série de générateurs de gouttes

Nous avons intégré plusieurs générateurs de gouttes sur une même ligne de canaux. Nous avons utilisé pour cela des jonctions en T à pointe biseautée (Figure 4.17 (a-b)).

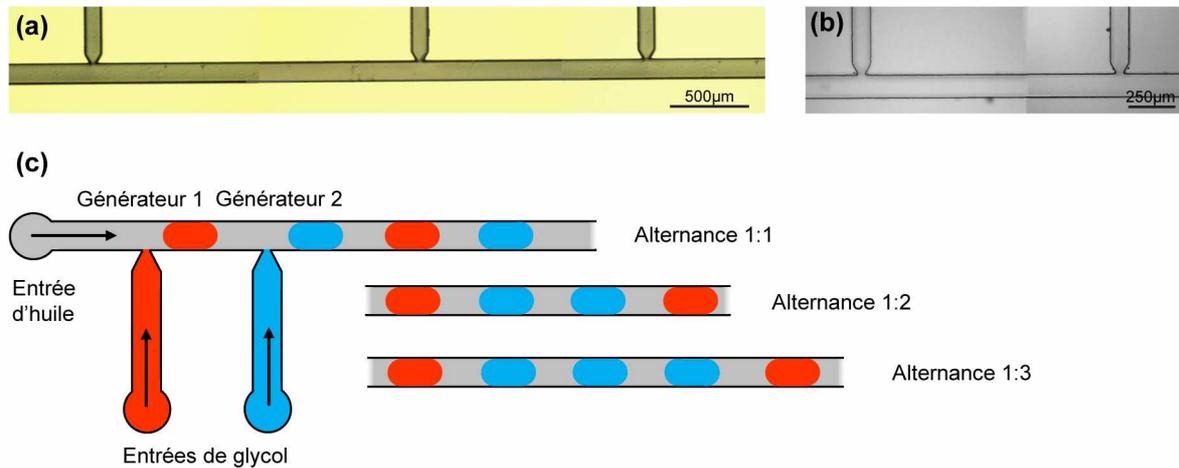


Figure 4.17 (a) photographies du moule d'un système à trois jonctions, (b) photographies du moulage en PDMS d'un système à deux jonctions, (c) schéma présentant différents motifs d'alternances.

Nous avons commencé par aligner deux générateurs de gouttes. La caractérisation sous forme de diagramme de phase nécessite un graphe tridimensionnel que la présence de nombreuses instabilités hydrodynamiques rend difficilement lisible. Dans de nombreux cas, les gouttes issues du premier générateur fusionnent avec celles du second. Pour certains couples de débits, il est possible cependant de générer une alternance de gouttes 1:1 et 1:2, les chiffres indiquant le nombre de gouttes issues du premier générateur puis du deuxième générateur respectivement (Figure 4.17(c)). La Figure 4.18 montre quelques images illustrant cette situation. Pour un débit d'huile fixé à 20nL/s, divers couples de débits de glycol aux entrées des deux générateurs de gouttes ont été appliqués. Les séries de photographies pour chaque point du graphe montre la séquence de goutte produite. Sur les différentes séquences, on observe des variations en taille, en fréquence. Les alternances de même type X:X sont encadrées par les lignes en pointillées. On constate que le réglage des débits autorise un certain contrôle sur les séquences de gouttes.

Les systèmes à trois générateurs de gouttes sont hautement instables et il est difficile d'éviter la coalescence des gouttes au niveau du troisième générateur.

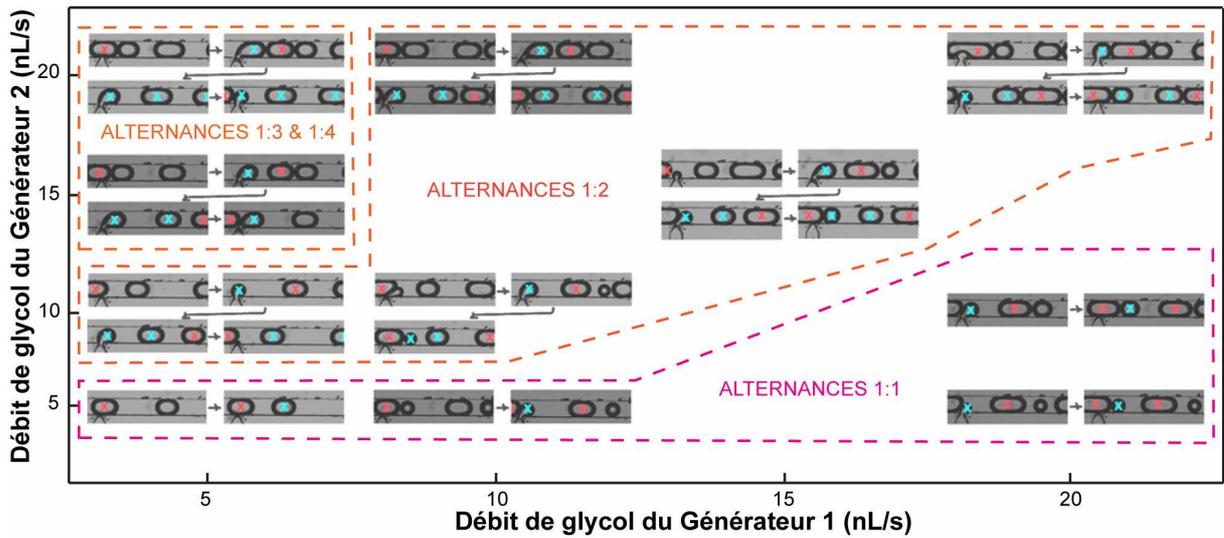


Figure 4.18 Photographies montrant la génération d'alternance de gouttes 1:1, 1:2, 1:3 et 1:4 pour un débit d'huile fixé à 20nL/s. Le sens de l'écoulement est de la gauche vers la droite. Les croix pointent les gouttes sur un motif de l'alternance : celles en rouge montrent les gouttes provenant du premier générateur en amont des canaux, celles en bleu les gouttes du second générateur (en bas à gauche sur les images).

4.4 Obtention de cavités optiques à état liquide

Parmi la génération de gouttes, un sous-ensemble qui nous a tout particulièrement intéressé concerne l'obtention de gouttes libres. Nous avons vu dans le chapitre 2 que la forme sphérique ou discoïdale combinée avec la condition $n_s > n_h$ sur les indices optiques du couple solvant/huile permet d'utiliser les gouttes comme des résonateurs optiques.

L'obtention de gouttes libres d'eau ou de glycol avec l'huile de paraffine est faisable pour des débits inférieurs à 300nL/s (Figure 4.19).

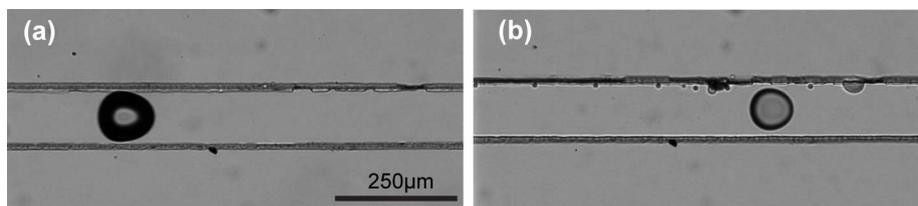


Figure 4.19 Photographies de gouttes libres d'eau (a) et de glycol (b) dans l'huile de paraffine. Les débits respectifs sont 40/150nL/s et 10/140nL/s.

Mais L'huile de paraffine est proche de l'hexadécane, son indice optique est supérieur à la plupart des solvants. Les indices optiques des liquides envisagés sont listés dans les Tableau 4.2 et 4.3.

Les alcanes sont liquides à température ambiante et leur indice optique augmente avec le nombre d'atomes de carbone. Le pentane a l'indice optique le plus faible à 1,357. Il pourrait être utilisé avec le glycol, glycérol mais il est volatil. C'est seulement à partir du nonane que les huiles carbonées sont non volatiles. Par contre leurs indices optiques sont supérieurs à 1,405, ce qui restreint les solvants utiles et ne permet pas leur utilisation avec l'eau.

Seules les huiles fluorées permettent de travailler avec l'eau en tant que liquide de goutte et matériau du résonateur. Cependant, l'obtention de gouttes libres est plus difficile à obtenir avec l'huile fluorée en raison de sa faible viscosité. Dans le domaine des débits compris entre 0 et 400nL/s, seules des gouttes confinées sont produites. Afin de générer des gouttes libres au niveau de la jonction des canaux, il est nécessaire d'augmenter le débit d'huile. La Figure 4.20(a) montre un diagramme de phase étendu de l'eau dans le FC40 avec des débits d'huile allant jusqu'à 1700nL/s. En plus de la frontière goutte/jet en ligne rouge sur le graphe, est reportée en pointillés la séparation entre gouttes libres et gouttes confinées. Le régime des gouttes libres apparaît pour des débits d'huile bien plus élevés que ceux nécessaires aux gouttes confinées.

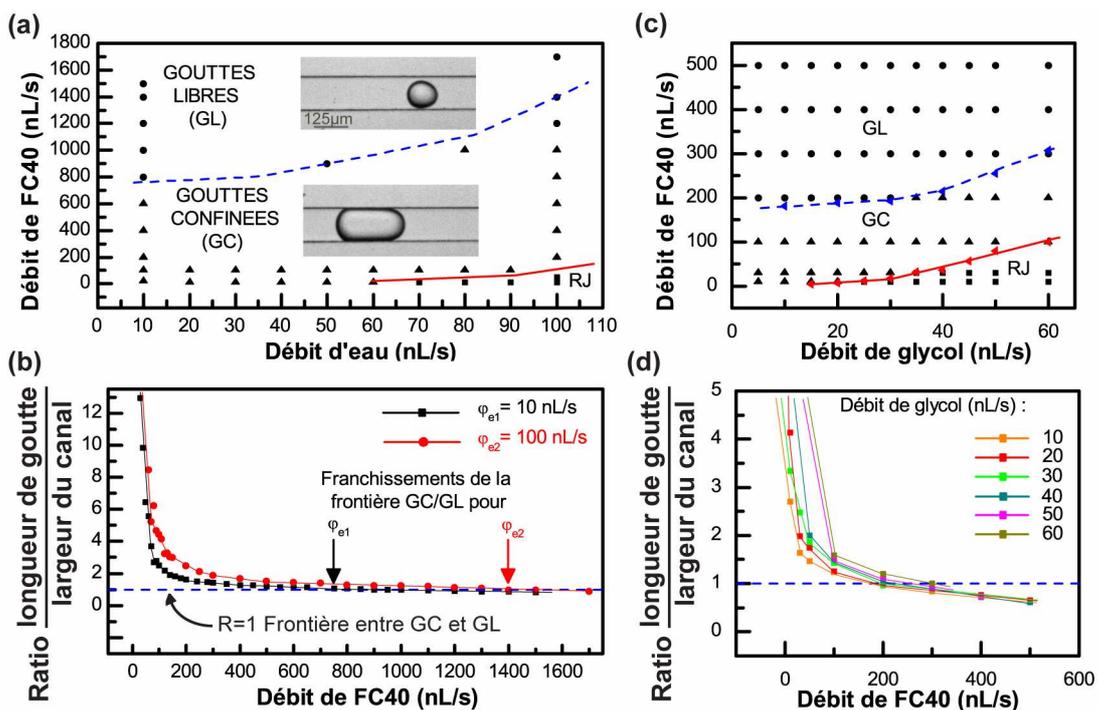


Figure 4.20 (a) Diagramme de phase faisant apparaître la distinction goutte libre/goutte confinée, (b) graphe donnant l'évolution du rapport longueur de goutte sur largeur du canal en fonction du débit d'huile pour des débits d'eau fixés.

Pour mettre en évidence la transition goutte confinée à goutte libre, le rapport R de la longueur de goutte sur la largeur du canal est tracé en fonction du débit d'huile (Figure 4.20(b)). Le débit d'eau φ_{eau} est gardé constant pour une courbe donnée. Sur le graphe sont

reportées deux courbes, l'une pour $\varphi_{eau1} = 10\text{nL/s}$, l'autre pour $\varphi_{eau2} = 100\text{nL/s}$. La droite $R = 1$ délimite la frontière entre gouttes confinées (GC) et gouttes libres (GL). Dans un premier temps, on observe un régime où la longueur des gouttes confinées varie linéairement avec le débit d'huile. Puis il y a un régime transitoire qui aboutit à un second régime linéaire de pente nettement plus faible, quasi nulle. Le franchissement de la frontière GC/GL apparaît au cours de ce second régime. Les débits d'huile correspondants sont de 750nL/s et 1400nL/s pour φ_{eau1} et φ_{eau2} , ce qui constitue des débits élevés en microfluidique.

Les mêmes graphiques ont été tracés pour le couple éthylène glycol/FC40 (Figure 4.20(c-d)). L'obtention de gouttes libres est possible avec des débits d'huile moins élevés mais tous supérieurs à 180nL/s .

Une alternative est d'effectuer la transition de gouttes confinées à gouttes libres plus en aval dans les canaux. Au lieu de produire des gouttes libres directement au niveau de la jonction, les gouttes libres sont obtenues à partir de gouttes confinées. La cassure de longues gouttes en plusieurs petites est un moyen d'y arriver (Figure 4.7 et [Link 04]), cependant pour des applications biologiques ou de laser, il est désirable de conserver l'intégrité des gouttes.

Une autre solution consiste alors à augmenter la section du canal. La Figure 4.21 montre des photographies de gouttes dans des canaux dont la largeur passe de $100\mu\text{m}$ à $300/500/300\mu\text{m}$ pour (a/b/c) respectivement.

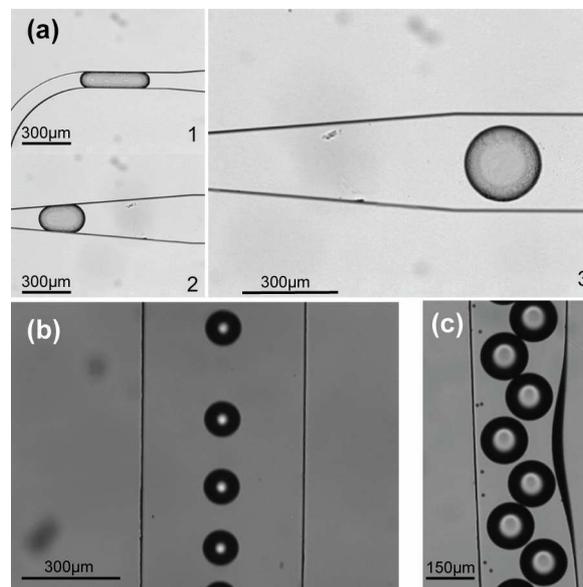


Figure 4.21 Photographies montrant des gouttes dans des sections élargies du canal.

La Figure 4.21(a) est une séquence d'images de la même goutte prises à différents endroits dans le dispositif microfluidique. Dans le canal de largeur $100\mu\text{m}$, la goutte remplit toute la section puis au cours de l'évasement du canal la goutte s'adapte à son

environnement et transite d'un état confiné à libre. Etant donné la profondeur du canal de 125 μm , la goutte n'est pas une sphère mais une sorte de disque. Des sphères parfaites sont obtenues sur la Figure 4.21(b). Elles s'écoulent en un train rectiligne dans l'axe du microcanal. L'obtention de ces gouttes libres est réalisable aussi bien à faibles débits d'huile qu'à forts débits conduisant à une maîtrise de la fréquence de production et de la taille des gouttes. La cartographie du régime de gouttes établie dans les diagrammes de phase à la section 4.3.1 donne le domaine de fonctionnement du dispositif. La limitation réside dans l'apparition de structures autoorganisées. La Figure 4.21(c) montre le début de cette déviation où du fait de la plus grande densité des gouttes, un léger décalage latéral apparaît. Au dessus d'une densité critique de liquide de goutte, il se produit un assemblage de forme hexagonale, qui permet de réduire l'énergie superficielle de la structure et qui conduit à la perte de la forme circulaire.

4.5 Discussion

Nous avons ainsi caractérisé des systèmes passifs de production de goutte pour une liste de différents liquides. Nous allons maintenant discuter des choix, en terme de géométries de jonction et de produits, qui ont été faits pour la suite des expériences.

Tout d'abord, si l'on compare les diagrammes de phases établis pour un solvant dans une jonction donnée avec deux huiles différentes (Figures 4.12(a,c) et 4.13(a,c)), on remarque que globalement le domaine de gouttes est plus important avec le FC40 qu'avec l'huile de paraffine. Mais cette différence n'est pas significative au point d'en faire un critère de choix pour l'huile, les deux permettant de produire des gouttes facilement. Aussi la raison qui nous a poussé à travailler avec le FC40 est son faible indice optique, qui permet d'assurer le confinement optique avec l'ensemble des solvants utilisés comme liquide de goutte.

Par ailleurs, si l'on regarde les diagrammes de phase pour un même couple de produits, le glycol/FC40, pour deux jonctions différentes, on observe un plus grand domaine de goutte pour la jonction en Y que celle en T. Ce résultat est à relativiser étant donné que le graphique pour la jonction en Y n'a pas été établi exactement dans les mêmes circonstances que celui pour la jonction en T. Le protocole sur l'application des débits n'a été appliqué qu'à partir de l'utilisation des jonctions en T et surtout la position du point d'observation dans le canal qui se situe au-delà de la jonction dans les deux cas, demeure imprécise pour la jonction Y, ce qui empêche de faire une comparaison fiable entre les deux systèmes. Finalement, la géométrie de la jonction doit jouer un rôle moins important lorsque la cassure des gouttes intervient dans le canal, par instabilité du jet. Le choix de la géométrie en T à pointe biseautée comme générateur de gouttes standard dans la suite des expériences s'est donc fait pour une autre raison : la possibilité de générer des gouttes plus petites. Avoir une ouverture réduite de l'embouchure du canal de goutte dans le canal principal facilite la production de gouttes libres ou de gouttes confinées plus courtes, ce qui est intéressant pour l'application laser à mode de galerie.

Nous allons discuter maintenant des caractéristiques de ces générateurs en vue de l'application laser en terme de stabilité et de contrôle de la génération des gouttes. Le contrôle en taille et en fréquence est réalisable en ajustant les débits des liquides, la précision est liée à la stabilité du système. Au cours de l'établissement d'un régime de goutte, de grandes fluctuations peuvent survenir, tout particulièrement si le point de travail se situe à proximité de la frontière avec le régime de jets. Après le régime transitoire, lorsque le système s'est stabilisé, une production homogène est achevée. Dans ce régime stabilisé, la dispersion en taille des gouttes se situe entre 2 et 3% et celle en fréquence aux alentours de 5%. Par ailleurs, lors d'un changement de débits, la réponse du système et l'établissement d'un nouvel équilibre prennent 5-10s. Ces caractéristiques ne posent pas de problème pour les premières réalisations de lasers à colorant. La nécessité est d'avoir un train de gouttes stable afin de pouvoir faire les réglages et les mesures optiques.

Une éventuelle limitation concerne la détermination de la taille des gouttes. Connaître avec précision le diamètre d'une goutte serait très utile pour le laser à mode de galerie. Des modèles physiques ont été développés pour la prédiction de la taille des gouttes mais la formation des gouttes est spécifique à la géométrie de la jonction, ce qui rend la mise en équation difficile. Thorsen *et al*, qui ont été les premiers à rapporter la génération de goutte en microfluidique [Thorsen 01], ont donné une expression du diamètre de goutte $d \approx 2\sigma/\mu_c \dot{\epsilon}$, où $\dot{\epsilon}$ est le taux de cisaillement de la jonction. Ce modèle découle de l'argument selon lequel les gouttes devraient se détacher lorsque les forces de frottement visqueux dépassent la tension interfaciale, ou $Ca \sim 1$. La taille prédite des gouttes correspond à un facteur deux près à celle mesurée ce qui est loin d'être satisfaisant. D'autres travaux [Husny 06, Xu 05] rapportent des modèles semi-empiriques pour les gouttes confinées ou dérivés des forces qui s'appliquent sur la goutte en cours de formation pour les gouttes libres. Ils aboutissent à des expressions plus élaborées que celle proposée par Thorsen et al mais l'incertitude reste supérieure à 25% [Husny 06].

A défaut de pouvoir prédire la taille des gouttes, on pourrait utiliser un train de gouttes de taille identique. La dispersion actuelle, de l'ordre de 1% est limitante. Une dispersion inférieure à 0.01% serait très utile pour produire des détecteurs en série, étalonnables les uns par rapport aux autres. Cette considération ainsi que des alternatives sont discutées plus avant dans le chapitre 5.

4.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé la génération de microgouttes sur puce dans des systèmes passifs à flux croisés. Dès les premières expériences, nous avons été confrontés à l'importance de la question du mouillage. Pour éviter une compétition de mouillage nuisible à la formation de gouttes, il est nécessaire que l'huile mouille

préférentiellement le PDMS et le verre. L'utilisation d'un tensioactif dissous dans l'huile permet d'améliorer grandement cet aspect.

Une série de solvants a été sélectionnée pour l'application laser et deux types d'huile ont été choisies parmi celles couramment utilisées en microfluidique digitale. Nous avons caractérisé les générateurs de gouttes avec l'huile fluorée FC40 et l'huile alcane de paraffine en combinaison avec de l'eau, du glycérol, un mélange eau-glycérol, du glycol et de l'éthanol. A partir des diagrammes de phase qui permettent de cartographier le régime de gouttes et de jets, il apparaît clairement que des émulsions solvant/huile sont réalisables pour tous les solvants à l'exception de l'éthanol. Nous avons testé plusieurs générateurs mis en série. Bien que cela augmente les instabilités du système, il est possible avec deux jonctions en T de générer des alternances de gouttes. En réglant les débits, le motif des séquences peut être modulé.

Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'obtention de gouttes libres permettant d'agir comme des cavités optiques. D'une part, il est possible de produire une goutte libre en utilisant des débits d'huile élevés. D'autre part, changer la géométrie des canaux en élargissant la section en aval de la jonction permet de passer d'une goutte confinée à une goutte non confinée tout en travaillant à des débits plus modérés. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication dans *Microelectronic Engineering* [Aubry 11 *Microelect. Eng.*].

Parmi les différents produits testés, le couple éthylène glycol/huile fluorée FC40 répond bien à nos attentes puisqu'il conduit à la génération de goutte de glycol dans l'huile, ne présente pas de problème de mouillage et remplit la condition sur les indices de réfraction nécessaire au confinement optique. Par la suite, le couple éthylène glycol/FC 40 associé à une géométrie en T à pointe biseautée est principalement utilisé dans les expériences de laser à microgouttes.

CHAPITRE 5

Microgouttes lasers

5.1 Principe

5.2 Résonances optiques dans les microgouttes

5.2.1 Mise en évidence des modes de galerie

5.2.2 Etude de la structure des modes de galerie

5.2.3 Influence de la dispersion en taille et stabilité au cours de l'écoulement

5.2.4 Effet laser ou résonance de fluorescence ?

5.3 Vers un couplage optique du résonateur

5.3.1 Différentes options technologiques

5.3.2 Réalisations

5.4 Discussion

5.4.1 Comparaison avec l'état de l'art

5.4.2 Perspectives

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à une application des cavités résonantes à état liquide : les sources lasers. Les gouttes, en plus d'être des cavités optiques, constituent le milieu actif. Après une présentation du dispositif microfluidique, nous mettons en évidence l'effet de résonance à mode de galerie et interprétons les spectres mesurés, qui ont une allure très différente d'une cavité linéaire. Nous caractérisons les fluctuations du système et nous nous interrogeons sur l'existence d'un effet laser. Enfin, les résultats sont commentés en fonction des derniers travaux publiés sur le domaine. Les perspectives, aussi bien à court terme sur l'amélioration du banc expérimental qu'à moyen terme sur de futures études, sont abordées.

5.1 Principe

Dans ce dispositif, le laser à mode de galerie est constitué de cavités sphériques formées par les gouttes. La puce microfluidique comporte un système de production de gouttes qui permet de produire ces résonateurs (Figure 5.1). Le liquide de goutte est un solvant dans lequel est dilué un colorant (rhodamine 6G (Rh6G) ou sulforhodamine 640 (Su640)). Les gouttes circulent dans les microcanaux jusqu'à atteindre la zone de pompage optique. Cette zone est située juste devant une fibre optique intégrée dans le dispositif, qui permet de collecter le signal et l'envoyer vers un spectromètre. L'effet laser se produit au moment où la goutte traverse le faisceau de pompe. Dans cette configuration, la cavité optique est la goutte elle-même : la lumière se trouve piégée par un phénomène de réflexion totale interne. Ce type de résonance conduit à l'observation de modes de galerie (chapitre 2).

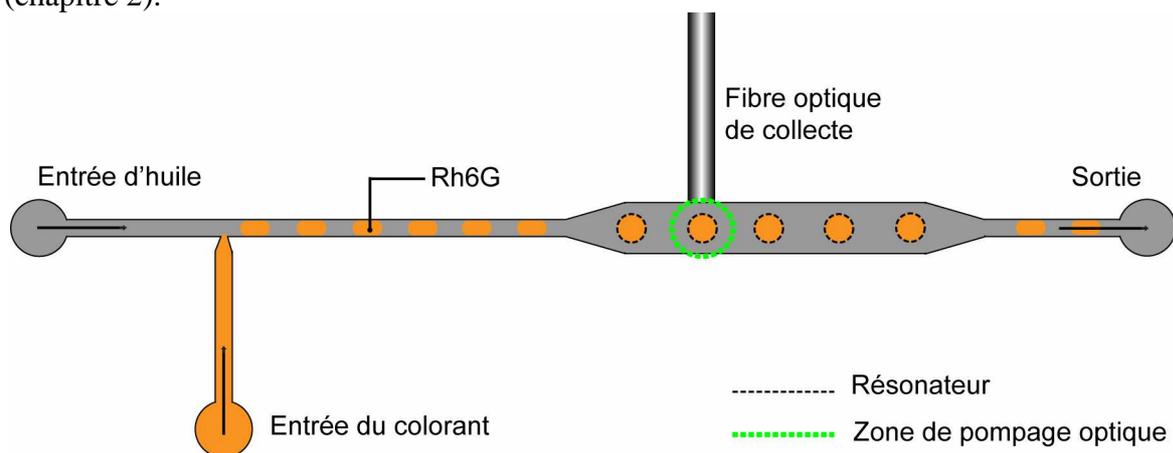


Figure 5.1 Schéma du principe du microlaser à gouttes à mode de galerie

5.2 Résonances optiques dans les microgouttes

5.2.1 Mise en évidence des modes de galerie

Les modes de galerie sont observables dans des gouttes aux critères particuliers :

- l'indice optique de la goutte doit être supérieur à celui du milieu environnant
- la forme de la goutte doit être sphéroïdale ou discoïdale.

Pour le liquide porteur, nous avons sélectionné, parmi les huiles possibles (Tableau 4.2), l'huile fluorée FC40, qui a un très faible indice optique ($n_{FC40}=1,29$). L'étude sur la production de gouttes de la section 4.3.1 montre que le FC40 utilisé avec l'eau, le glycol, le glycérol, l'éthanol et le mélange eau-glycérol conduit à une émulsion de type solvant/huile sauf pour l'éthanol. Cette huile fluorée est donc appropriée pour tous ces solvants à l'exception de l'éthanol. La Figure 5.2 montre quelques photographies de gouttes d'eau et d'éthylène glycol dans du FC40, circulant dans des microcanaux.

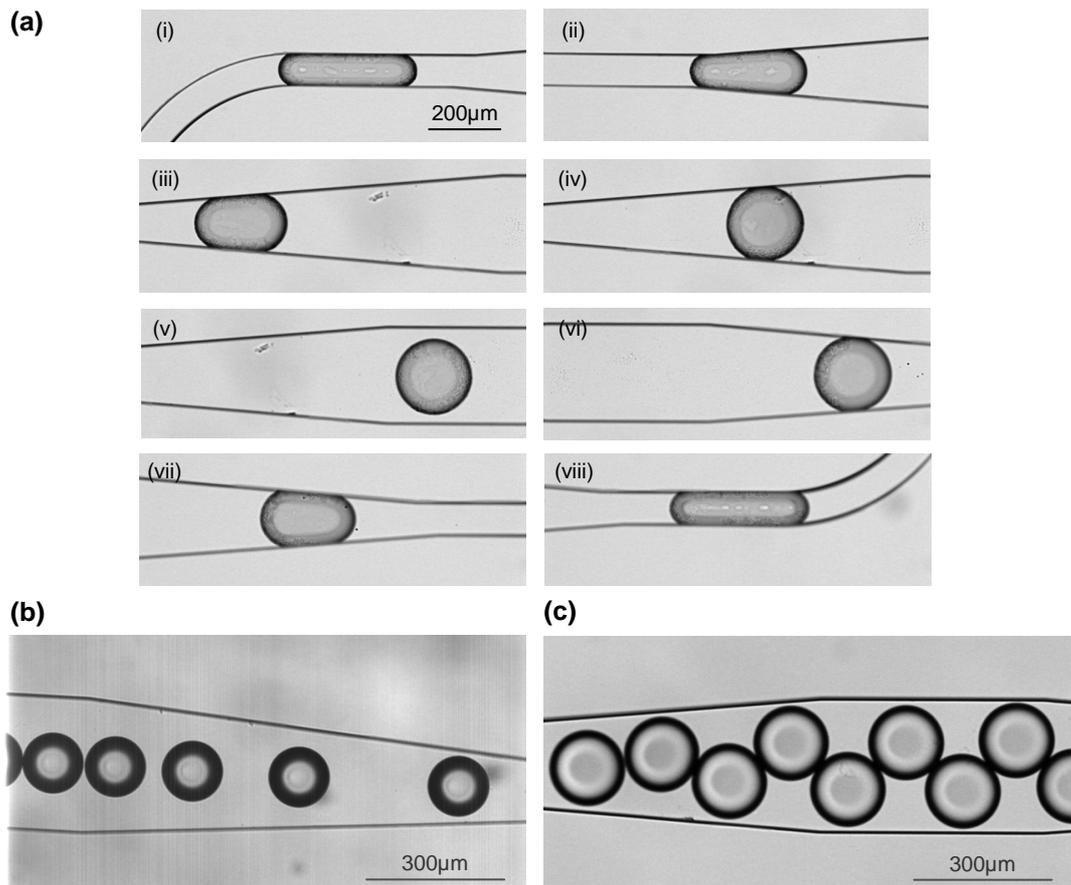
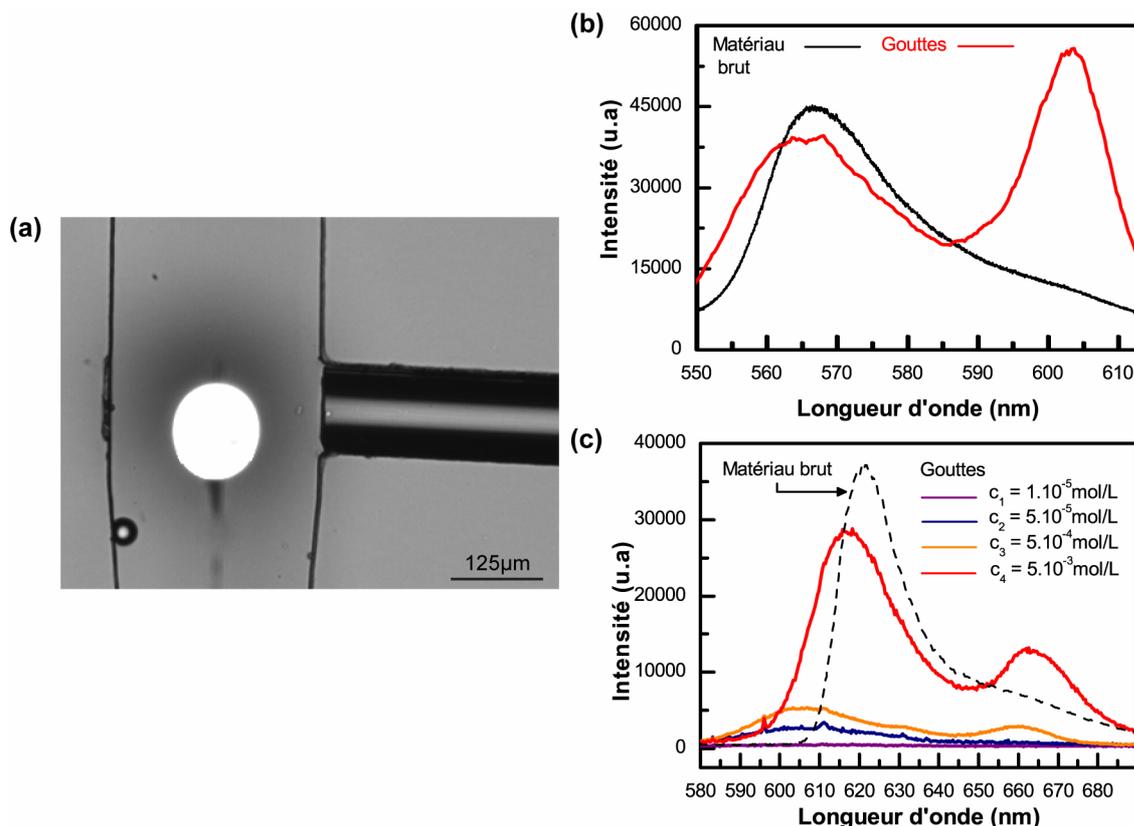


Figure 5.2 Photographies des gouttes s'écoulant dans un canal qui s'évase puis se rétrécit (largeur 100/300/100µm x hauteur 125µm) : (a) séquence du passage d'une goutte d'eau (avec de la Rh6G) dans du FC40 qui passe successivement de l'état confiné à libre puis à nouveau confiné, (b-c) trains de gouttes de glycol dans du FC40.

Pour remplir la condition sur la forme, nous nous sommes concentrés à produire des gouttes libres. Au lieu d'utiliser des débits élevés ou des piliers dans un canal, nous avons choisi d'agrandir la section du canal pour passer de gouttes confinées à libres (partie 4.4). Cela présente l'avantage d'autoriser un certain contrôle sur le diamètre des gouttes et de conserver une vitesse d'écoulement basse.

Dans la suite du chapitre, il est important de souligner que les courbes enregistrées sont le plus souvent réalisées à partir de plusieurs gouttes, qui ont toutes un diamètre autour de $100\mu\text{m}$. Nous avons pris comme précaution d'attendre la stabilisation de la production avant de procéder à une série de mesures et avons choisi le temps d'acquisition du spectromètre en fonction des débits utilisés et du phénomène observé. Les temps d'intégration varient entre 10ms et 250ms en fonction du temps que met une goutte à passer devant la fibre de collecte du signal (Figure 5.3(a)). Les débits ont été choisis entre 1nL/s et 10nL/s pour le glycol et entre 45nL/s et 90nL/s pour l'huile. Par ailleurs, la concentration de colorant par défaut est de $5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$.



La Figure 5.3(b) montre les spectres émis par Rh6G dans du glycol à la concentration $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, excité par un faisceau laser à 532nm. La courbe en noir indique le spectre de fluorescence relevé à partir d'un canal rempli de solution de colorant s'écoulant en flux continu (matériau brut) et la courbe en rouge est le spectre obtenu lorsque des gouttes de colorant sont formées dans l'huile. Lorsque l'on passe d'une courbe à l'autre, il apparaît très clairement l'émergence d'un second pic décalé vers les longueurs d'onde plus élevées. La présence du second pic est directement liée à la forme sphérique des gouttes.

La Figure 5.3(c) montre un exemple similaire avec du Su640 dissous dans du glycol. La courbe en pointillés représente le spectre du matériau brut ($c=5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) tandis que celles en couleur sont les spectres de gouttes de Su640 dans le glycol pour des concentrations $c_1=1.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_2=5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $c_3=5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $c_4=5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. A c_1 , aucun signal n'est détecté, la concentration en colorant est trop faible ; à c_2 , seule de la fluorescence est visible. L'apparition d'un effet de résonance commence à partir de la concentration c_3 et prend de l'importance par la suite.

5.2.2 Etude de la structure des modes de galerie

Spectre monocluster

A la différence des pics de fluorescence, les pics que l'on voit apparaître en condition de résonance ne sont pas des courbes continues. Ces pics ne sont que l'enveloppe des modes de galerie présents dans la goutte. Cet effet de lissage est à imputer au spectromètre utilisé, Ocean Optics USB2000, de résolution 1.5nm. Nous nous sommes équipés, en cours de thèse, d'un second spectromètre, Ocean Optics HR2000+, de résolution nettement plus fine $\sim 0.12 \text{ nm}$. Ce spectromètre est sensible sur une plage de longueurs d'onde plus restreinte que le précédent (550nm-613nm versus 400-800nm) mais il permet l'observation des raies des modes de galeries pour les gouttes de Rh6G dans du glycol comme le montre la Figure 5.4 (a).

Nous avons vu dans la section 2.2.2 sur l'allure générale du spectre des modes de galerie, que l'expression donnant la position des résonances comprend une pseudo-périodicité en fonction de l'indice angulaire ℓ , conduisant à la définition d'un pseudo-intervalle spectral libre. Sur l'insert de gauche de la Figure 5.4(a), on observe un agrandissement des pics de résonance. Ils apparaissent à intervalles réguliers définissant une structure de période $\Delta\lambda=0.71 \text{ nm}$. Leur largeur est de 0.19nm, ce qui est supérieur à la résolution du spectromètre et l'on serait tenté de faire une estimation du facteur de qualité à partir de cette valeur. Mais la flèche '1' sur l'insert de droite pointe un épaulement dans le pic qui trahit la présence d'autres modes, légèrement décalés, dont la structure n'est pas résolue par le spectromètre. Le facteur de qualité de ces modes reste donc indéterminé, supérieur à 5000. Il est même raisonnable de penser que le facteur de qualité dépasse cette valeur de plusieurs ordres de grandeur, car leurs homologues dans l'air atteignent 10^7 - 10^8 , or mis à part le plus faible confinement optique, il n'y a pas de sources de perte

additionnelle pour les gouttes en microfluidique. L'observation d'un si grand nombre de raies est en raison du phénomène de « spatial hole burning », comme pour une cavité linéaire (voir Figure 2.10(a)).

Le diamètre de goutte estimé à partir de l'ISL est $113.2 \pm 1.1 \mu\text{m}$ ($N_1=1.436$), la précision est fixée par les incertitudes sur la mesure de $\Delta\lambda$ et sur la valeur de l'indice optique de la solution de colorant. Le diamètre de la goutte mesuré sur photographie est de $112.3 \pm 1.6 \mu\text{m}$, l'incertitude provient de l'estimation en pixels du diamètre. Les deux valeurs sont en bon accord. Par ailleurs, il eut été possible de trouver un écart plus important étant donné qu'il ne s'agit pas de la même goutte mais de deux éléments appartenant au même train de gouttes et qu'il existe des variations de taille de 2-3% dans la production.

Les Figures 5.4(b-c) montrent d'autres spectres pour des gouttes de tailles respectives $111.6 \mu\text{m}$ et $108.0 \mu\text{m}$. On remarque des structures entrelacées qui peuvent être centrées (Figure 5.4(b)) ou décalées (Figure 5.4(c)). La distance entre un pic secondaire et le pic principal le plus proche est de 0.28nm (b) ou 0.33nm (c). Le décalage entre modes TE-TM prévu par la théorie, est de 0.31nm pour une goutte de diamètre $111.6 \mu\text{m}$ et 0.33nm pour une goutte de $108 \mu\text{m}$. Comme il n'y a pas de polariseur sur le montage, les deux polarisations sont présentes et on pourrait attribuer les deux structures aux deux types de polarisation. D'après l'équation 2.16, les modes TE sont légèrement décalés vers le rouge ce qui permettrait d'assimiler les pics les plus intenses à la polarisation TE. Le décalage du cluster TM sur la Figure 5.4(c) par rapport au cluster TE suggère que les deux clusters ne correspondent pas au même mode radial. Plusieurs modes n coexistent en réalité sur ce graphe, ce qui peut se voir au léger creux dans l'enveloppe des modes TE. Cela explique aussi l'élargissement des raies des modes. Les modes TM sont moins visibles mais bien présents sur le spectre (a) comme le montrent en insert les flèches '2' (pics TM décalés de 0.30nm contre 0.31nm prévu en théorie).

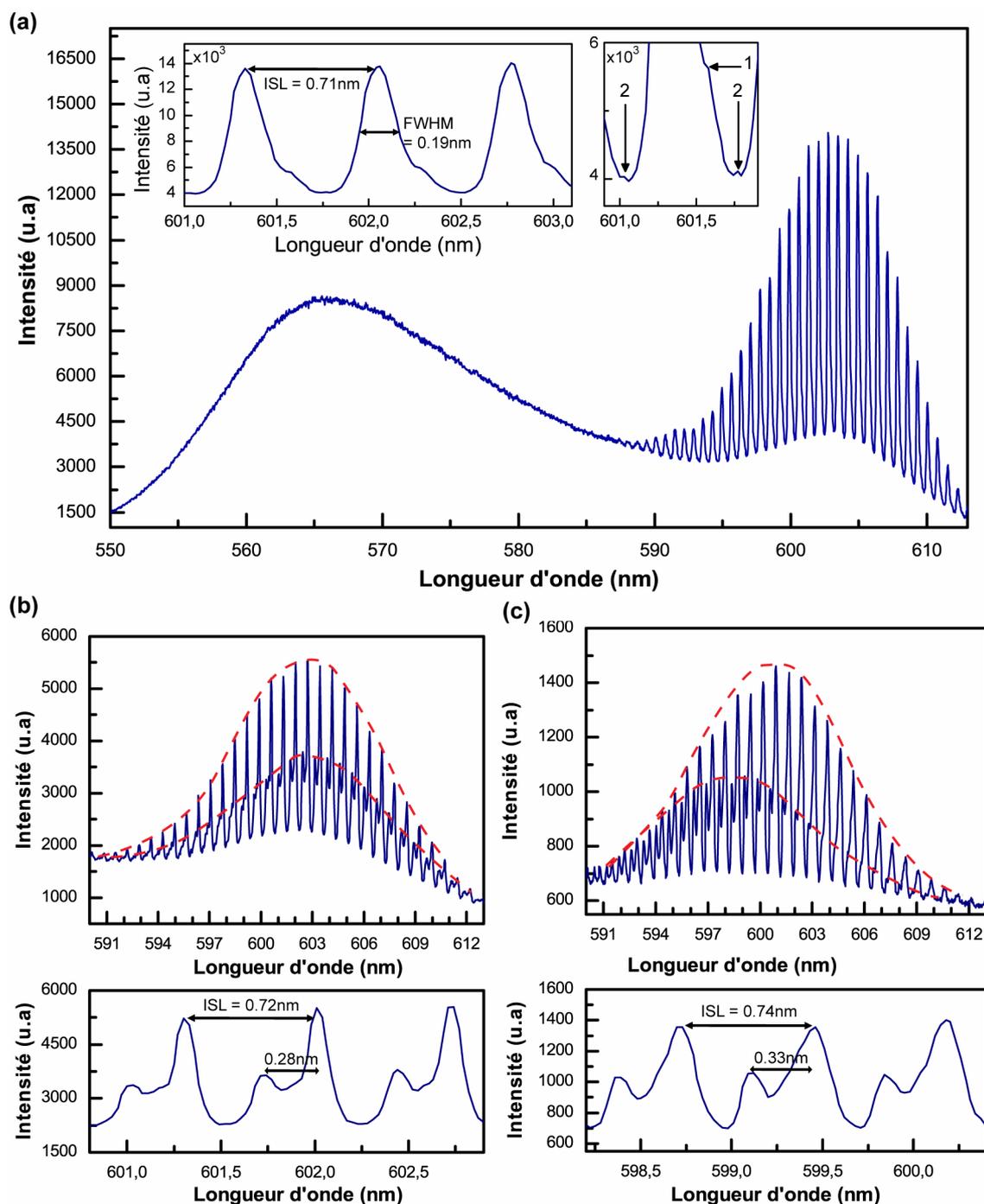


Figure 5.4 Spectres (partiellement) résolus pour des gouttes de Rh6G-glycol ($c=5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) dans du FC40 de diamètres (a) 113.2 μm, (b) 111.6 μm et (c) 108 μm.

Spectres polyclusters

Les spectres issus des gouttes ne sont pas toujours aussi réguliers. Les graphes de la Figure 5.5(a-b) montrent des courbes plus complexes où il est difficile de dégager une tendance générale. La distribution de la Figure 5.5(a) diffère de la forme convexe large

des figures précédentes tandis que sur la Figure 5.5(b), l'intensité des modes devient complètement irrégulière.

Les Figures 5.5(c-d) sont les spectres de gouttes de Rh6G dans le glycol à des concentrations plus faibles : $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $5.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les modes de galerie sont encore très présents et on obtient même une contribution des pics de résonance, relativement à la fluorescence, plus grande que pour la concentration $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. De plus, on constate la présence d'un second cluster vers les basses longueurs d'onde, qui peut prendre le pas sur le premier en terme d'intensité.

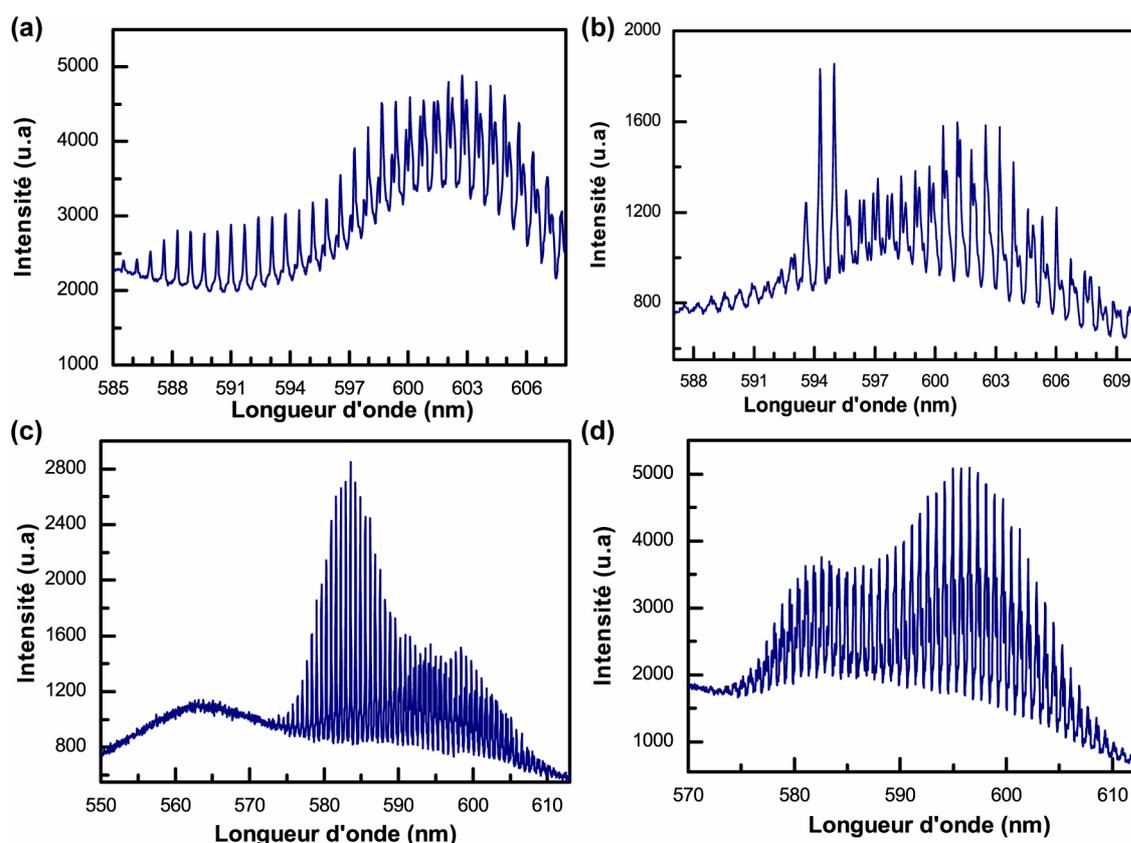


Figure 5.5 Figures de résonances irrégulières à la concentration 5.10^{-3} mol/L (a-b), ou avec plusieurs clusters à des concentrations 5.10^{-4} mol/L (c) et 5.10^{-5} mol/L (d).

On peut attribuer une partie de ces variations, les plus fantasques, à des chocs qui peuvent parfois survenir entre deux gouttes et qui déformeraient les sphères, voire engendreraient un couplage intergoutte. La collision est en effet possible si le train de gouttes est vraiment dense. La rupture d'un résonateur se produit alors d'autant plus facilement que le laser peut favoriser la coalescence [Baroud 07]. Les formes en montagnes russes, cependant, sont tout à fait explicables à partir du modèle évoqué dans la section 2.2.3. Elles sont dues aux modes d'ordres radiaux supérieurs qui peuvent s'exprimer en raison d'un phénomène de « spatial hole burning ». Des zones de gain

situées en profondeur dans la goutte, ne sont en effet accessibles que pour certains modes radiaux, évitant une compétition entre les modes d'ordres différents.

Considérons la Figure 5.6, qui montre une allure typique de spectre multimode à plusieurs clusters. Les principaux clusters sont mis en valeurs par les peignes (a-d) de couleurs foncées et claires. Le diamètre du résonateur est d'environ $100\mu\text{m}$ ce qui détermine l'écart entre les pics. La forme globale du spectre s'accorde très bien avec le raisonnement établi dans la section 2.2.3.

En effet, d'après les travaux fondés sur des gouttes lasers dans l'air, pompées avec un laser pulsé, il a été montré que le facteur de qualité Q_{diff} , lié aux pertes par diffraction, sature autour de 10^7 [Lin 90]. Ainsi il est raisonnable de penser que les modes de petit n , qui ont en théorie des facteurs de qualité Q_{diff} énormes ($>10^{80}$, Figure 2.7), stagnent en réalité autour de 10^7 . Dès lors, les Figures 2.9 (a-b) et le raisonnement évoqué à leur endroit, s'appliquent à l'allure en puissance des différents clusters de la Figure 5.6. Cela montre que les modes d'ordres radiaux supérieurs peuvent laser en raison d'un effet de « spatial hole burning », qui permet la cohabitation simultanément de plusieurs modes, et que les modes radiaux supérieurs ont des puissances équivalentes, voire supérieures au mode fondamental. Ce pronostic se retrouve bien sur le spectre où les clusters (b-c) ont une intensité inférieure au cluster (a), 3500u.a versus 4500u.a. L'attribution des clusters (b-c) à des modes radiaux inférieurs au cluster (a) s'explique avec l'équation 2.41, qui indique que la puissance émise maximale est atteinte lorsque $Q=Q_{\text{diff}}$, soit lorsque l'absorption est suffisamment faible relativement aux pertes par diffraction. L'absorption et le facteur de qualité Q_{diff} diminuant avec la longueur d'onde, cette égalité arrive plus rapidement (à des longueurs d'onde plus courtes) pour les modes radiaux élevés qui ont un facteur Q_{diff} nettement inférieurs aux modes de faible n .

La distinction foncé/clair dans les peignes (a-b) pourrait correspondre aux polarisations TE/TM. Pour (c), il y a une inversion de la prédominance, les modes TM seraient plus intenses que les modes TE, ce qui paraît difficile à expliquer, puisqu'il s'agit de la même goutte et pour les mêmes conditions de pompage que (a-b). Il s'agirait plutôt de deux ordres radiaux distincts et les modes TM seraient alors les pics que l'on distingue à la base des modes TE.

L'identification absolue des clusters, c'est-à-dire la détermination des indices (ℓ, n) pour chaque pic, n'est pas possible car l'on ne connaît pas suffisamment précisément l'indice de réfraction de la solution de colorant et le rayon de la goutte. D'autre part, les regroupements (a-c) ne représentent que les clusters les plus simples à repérer. Lorsque l'on regarde attentivement les variations des maxima d'intensité des modes de résonance, il apparaît de nombreux creux qui trahissent une composition beaucoup plus complexe. Il y a certainement beaucoup plus que trois clusters d'ordres radiaux différents présents dans le spectre. Cela peut s'expliquer en raison de la saturation du facteur Q , qui amène de nombreux modes radiaux à laser dans le même domaine spectral. Dans ce contexte, les extrémités du spectre deviennent très confuses, car avec l'atténuation en intensité, de

nombreux modes d'ordres radiaux différents deviennent comparables. La structure résultante (d) est périodique mais de période différente de celle des autres clusters.

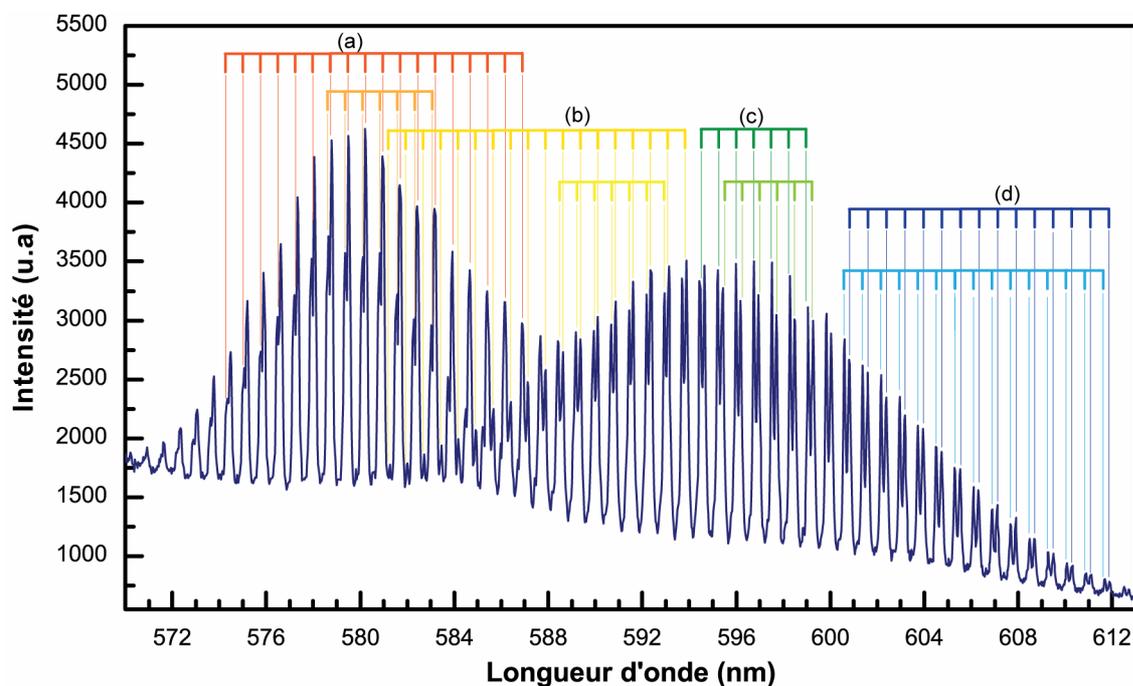


Figure 5.6 Spectre typique d'une goutte de Rh6G-glycol à 5.10^{-4} mol/L.

5.2.3 Influence de la dispersion en taille et stabilité au cours de l'écoulement

La production de gouttes n'est pas parfaitement régulière. Outre les fluctuations en fréquence de production, les gouttes n'ont pas toutes exactement la même taille. Or, les variations de taille induisent un changement des positions des résonances dans les spectres. La Figure 5.7 montre la production en série de résonateurs. Elle rend compte des translations entre les spectres de gouttes consécutives. Il apparaît un brouillage des positions de résonance, peu visible sur le graphe (a) en raison de la perspective, mais mis en valeur dans l'insert, qui rapporte les positions des pics des modes de galerie pour une vingtaines de gouttes. Les positions des pics des modes de galerie pour des gouttes différentes ne sont pas alignées. Elles sont translatées les unes par rapport aux autres et l'écart de ces translations est aussi grand voire supérieur à l'intervalle spectral libre. Les structures (quasi)périodiques des clusters sont donc en déphasages aléatoires.

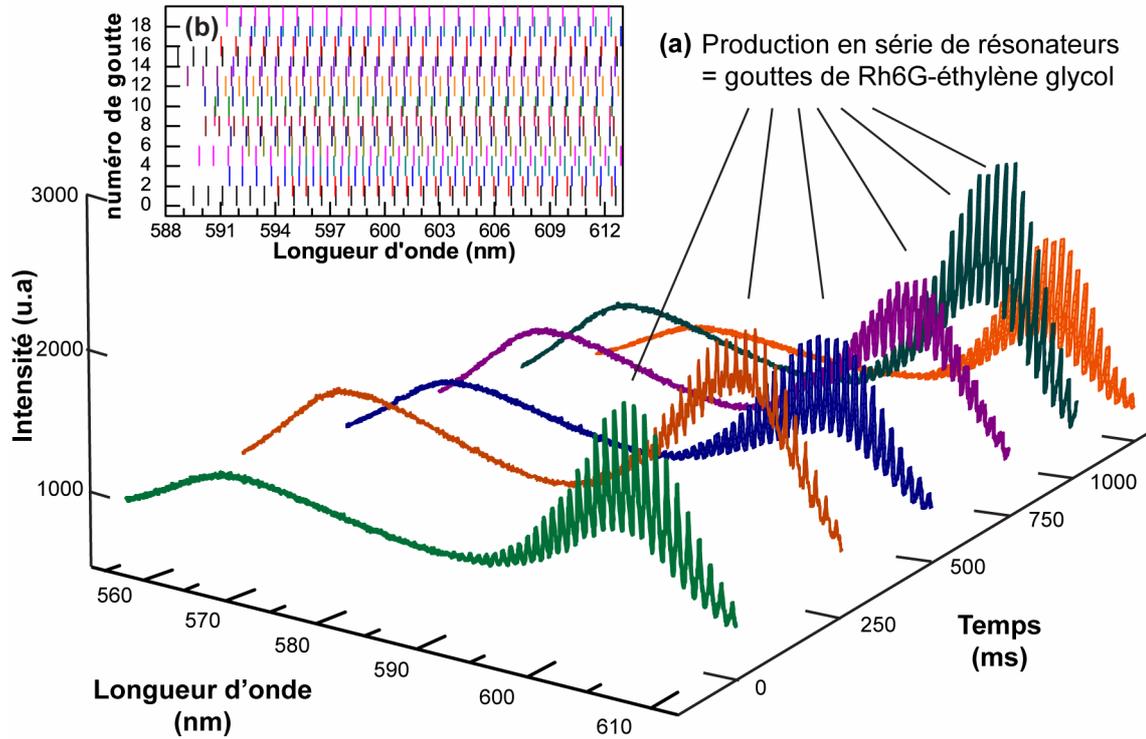


Figure 5.7 Spectre de gouttes successives. En insert : représentation des positions des maxima des résonances pour chaque goutte.

L'incohérence est attribuée à la dispersion en taille des gouttes, mesurée à 2-3%. Sur l'échantillon de gouttes de la Figure 5.7, la dispersion est inférieure à 1%, mais cela est suffisant pour brouiller les positions des modes de galerie. En effet, d'après l'équation 2.13, l'écart $\Delta\lambda_a$, entre deux modes de même indice ℓ pour des résonateurs de rayons a et $a + \Delta a$, divisé par l'intervalle spectral libre $\Delta\lambda_\ell$ donne $\Delta\lambda_a/\Delta\lambda_\ell \approx (\ell + \frac{1}{2})\Delta a/a$. Pour des indices ℓ de quelques centaines, cela conduit à des écarts de plusieurs fois l'intervalle spectral libre.

De manière assez surprenante, il est possible d'obtenir, sur une courte durée, des séquences de gouttes très monodisperses, comme l'attestent les spectres de la Figure 5.8. La Figure 5.8(a) montre la superposition des pics, l'agrandissement (b) permet de calculer l'écart type sur les intervalles spectraux libres à 0.36%. Cette variation est certainement liée, encore une fois, aux différences de taille entre les gouttes, mais à ce niveau de sensibilité, des variations locales d'indice peuvent intervenir. Aussi il est tout à fait remarquable de constater sur quelques gouttes une dispersion en taille inférieure à 0.5%.

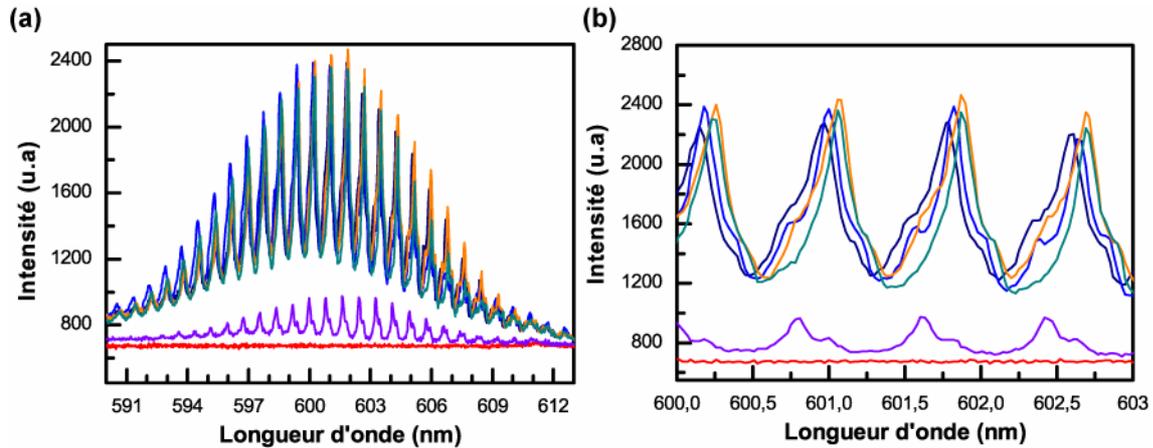


Figure 5.8 Spectres pour une courte séquence de gouttes : (a) vue d'ensemble des résonances et (b) un agrandissement.

Nous avons ainsi vu sur les Figures 5.7 et 5.8, les variations en longueur d'onde des positions des modes de galerie pour des gouttes différentes. Nous allons maintenant observer les variations pour une même goutte. Il est possible qu'elle se déforme lors de l'écoulement si elle rencontre un obstacle ou une zone plus visqueuse ou encore si elle adhère à la paroi.

La Figure 5.9 montre plusieurs spectres d'une même goutte au cours de son passage dans le faisceau d'excitation. Elle est représentative des relevés de ce type. Sur la vue d'ensemble (a), on peut voir que globalement les spectres sont centrés. Leur superposition fait apparaître cependant une incongruité dans le signal : la présence d'un cluster décalé vers les basses longueurs d'onde. La Figure (b) montre par ailleurs les variations des positions des modes de résonance des différents spectres. Le fait que l'intervalle spectral libre reste constant indique que la quantité $N_l * L$ ne varie pas. D'après l'ISL, le diamètre de la goutte est de $110\mu\text{m}$ ce qui est légèrement inférieur à la profondeur du canal ($125\mu\text{m}$). La goutte a priori s'écoule sans contact avec les parois, ce qui suggère qu'elle conserve sa forme au cours du temps. L'indice local de la goutte doit lui-même être homogène. Pour expliquer cette dérive des maxima des modes de galerie, on peut penser à une variation locale de la concentration, mais cela devrait aussi changer l'indice optique ou bien il s'agit de variations induites par des intensités de pompe légèrement différentes (en fonction de la position de la goutte dans le faisceau, celle-ci ne reçoit pas la même intensité).

Afin de se rendre compte de l'évolution temporelle, ces mêmes spectres sont retracés séquentiellement sur la Figure 5.9(c). Le signal forçit avec l'entrée de la goutte dans le faisceau de pompe (t_0 - t_3) puis décroît comme la goutte s'éloigne du faisceau d'excitation (t_4 - t_9). Il apparaît en fin de parcours une deuxième structure périodique (t_6). L'origine de cette structure reste incertaine. Peut-être qu'avec une exposition moins importante au faisceau d'excitation, les pertes se trouvent modifiées, favorisant d'autres modes de

résonance. Cette explication ne rend pas compte du caractère ponctuel de la présence de la deuxième structure périodique, qui disparaît en (t_7-t_8). Le cluster pourrait être dû alors à une déformation de la goutte. Chauffée par le laser de pompe, la goutte est localement ralentie par le faisceau laser entraînant une légère déformation, puis une fois sortie du champ de la zone chauffée, elle tend à nouveau vers sa forme d'origine.

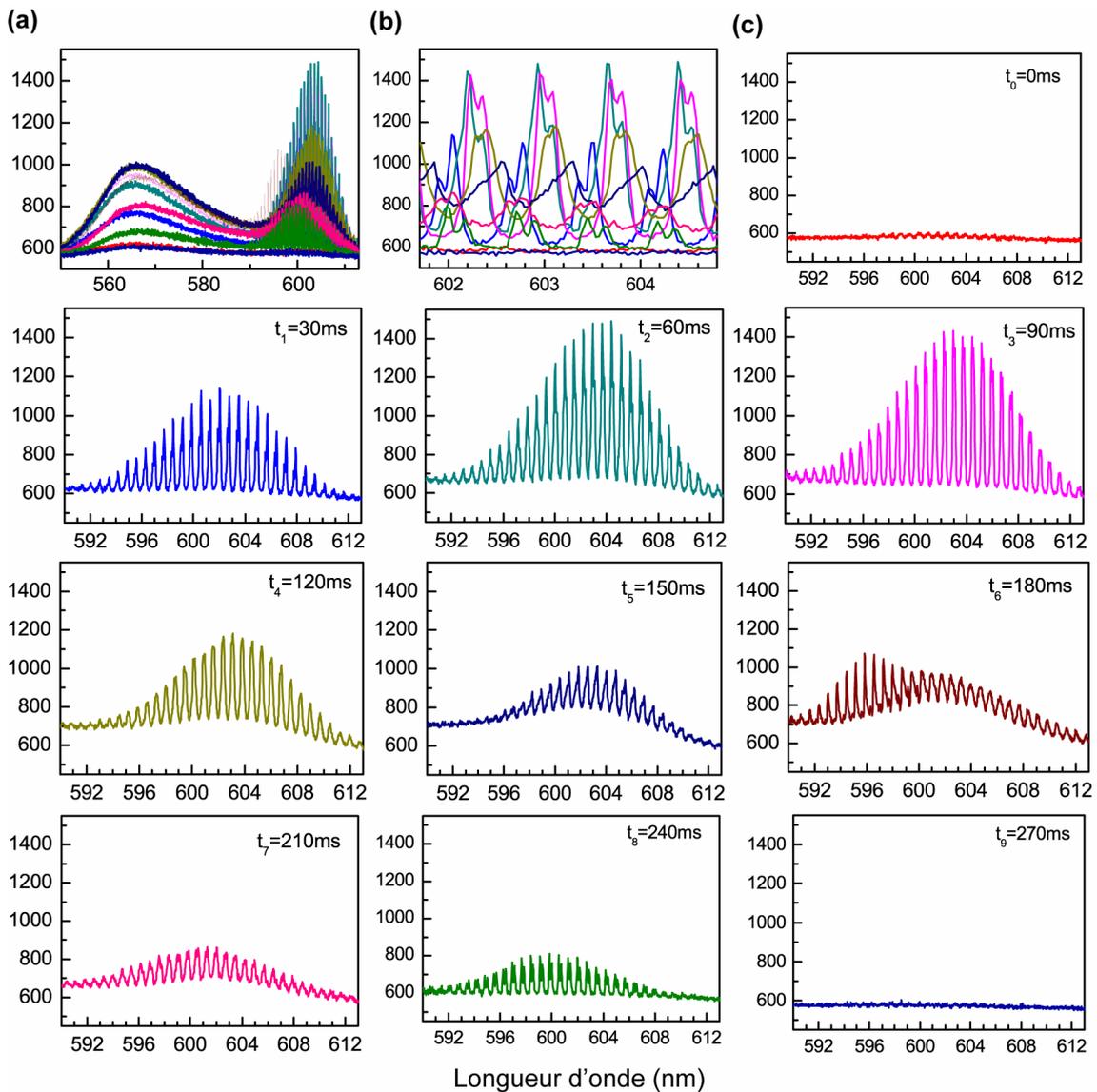


Figure 5.9 (a) Superposition des spectres d'une même goutte lors de son passage dans le faisceau d'excitation, (b) agrandissement et (c) juxtaposition des mêmes spectres.

5.2.4 Effet laser ou résonance de fluorescence ?

La prédominance des quelques modes de la Figure 5.5(b), amène à s'interroger sur la nature de la résonance. Pour déterminer s'il s'agit d'un effet laser ou d'une résonance de la fluorescence, nous avons relevé les spectres pour différentes puissances de pompe (Figure 5.10).

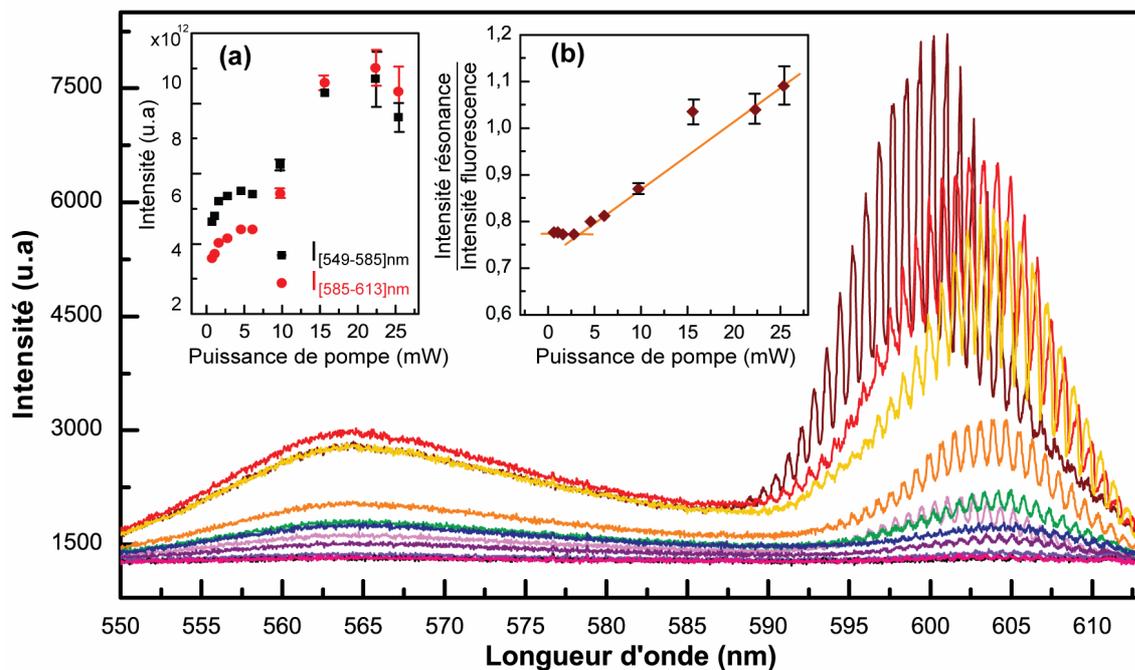


Figure 5.10 Spectres des gouttes à différentes puissances de pompe. En inserts, caractéristiques intensité de sortie en fonction de la puissance de pompe : (a) intensités du microlaser intégrées sur la plage 549nm-585nm (noir) et 585nm-613nm (rouge) en fonction de la puissance de pompe, (b) ratio de l'intensité intégrée de 585nm à 613nm sur l'intensité intégrée de 549nm à 585nm en fonction de la puissance de pompe.

En insert (a) sont rapportées les courbes donnant les intensités des spectres, intégrées sur deux plages de longueurs d'onde différentes, en fonction de la puissance de pompe. Les points rouges montrent l'intensité intégrée entre 585nm et 613nm correspondant aux modes de galerie et les points noirs l'intensité intégrée entre 549 et 585nm correspondant à la fluorescence uniquement. Les barres d'erreur indiquent l'écart type pour les mesures expérimentales prises pour cinq à dix gouttes. Lorsqu'elles ne sont pas visibles, cela signifie qu'elles sont inférieures à la taille du symbole de la courbe.

La grande largeur de bande (~ 10 nm), la présence des pics de résonance même aux faibles puissances de pompe ou la présence encore notable de la fluorescence dans les spectres, peuvent amener à douter d'un effet laser. De plus, les courbes de puissance relevées en insert (a) ne font pas apparaître de seuil. Cependant, certaines courbes font état d'une contribution de modes de résonances très importantes (Figure 5.11), qui nous incitent à penser à une émission stimulée.

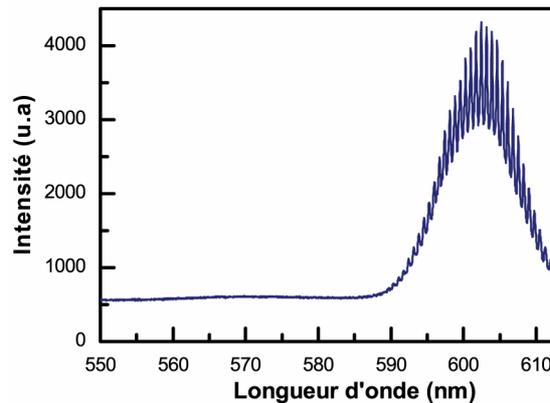


Figure 5.11 Spectre de résonance d'une goutte de Rh6G-glycol ($c=5.10^{-3} \text{ mol/L}$) dans le FC40.

En reprenant les données de l'insert (a) de la Figure 5.10, il est intéressant de noter que les intensités correspondant à la fluorescence et aux résonances n'évoluent pas de la même manière. A faible puissance de pompe, l'intensité de fluorescence domine puis, à forte puissance, l'intensité de résonance prend le dessus. L'insert (b) retrace la caractéristique de la puissance en faisant le rapport de la contribution des modes de résonance sur l'émission de fluorescence. Cela permet de mettre en évidence la différence du comportement résonance/fluorescence en s'affranchissant des fluctuations liées au système d'acquisition. Il apparaît alors une tendance intéressante : le rapport n'est pas constant avec la puissance de pompe. Un seuil autour de 5mW est visible.

La présence des résonances due à la forme sphérique des gouttes, l'amplification du signal de résonance par rapport à la base de fluorescence et l'évolution non linéaire du signal résonnant en fonction de la puissance de pompe nous amène à conclure à un effet laser.

5.3 Vers un couplage optique du résonateur

5.3.1 Différentes options technologiques

Toutes les expériences de la partie 5.2 sont réalisées en propagation libre : l'excitation par le faisceau de pompe et la collecte du signal se font via l'objectif de microscope. Une autre manière de procéder consiste à injecter et/ou collecter la lumière via un couplage optique. Le couplage repose sur le recouvrement de l'onde évanescente d'un mode du guide d'onde avec celle de l'un des modes du résonateur. L'intérêt est non seulement le contrôle de la direction de la lumière mais surtout l'amélioration de l'efficacité de pompage ou d'extraction de la lumière dans le résonateur.

Des techniques de couplages ont été développées et utilisées avec des microrésonateurs à état solide [Gorodetsky 94, Knight 97, Laine 99, Cai 01]. La Figure 5.12 présente les

deux principales méthodes : le couplage par une fibre étirée (a) et par un prisme (b). Le premier utilise l'onde évanescente du rayon se propageant dans un guide d'onde monomode, le second utilise l'onde évanescente d'un rayon en réflexion totale sur un dioptre.

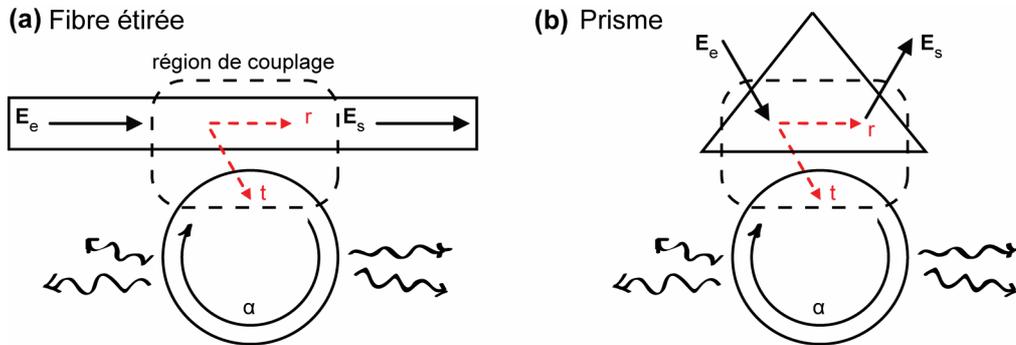


Figure 5.12 Techniques de couplage par une fibre étirée (a) et par un prisme (b).

Nous allons voir maintenant, à travers la situation où un mode se propage dans un guide d'onde et est couplé à un résonateur, quelques aspects clés du couplage : l'intensité perdue dans le résonateur, l'expression du facteur de qualité global et la largeur spectrale de la raie couplée avec le résonateur, désignée par le terme « dip ». Le raisonnement qui suit est celui rapporté par Chiasera *et al* dans un article de revue consacrée aux microrésonateurs sphériques (à état solide) [Chiasera 10].

La constante de propagation de l'ensemble est appelée β . E_e et E_s sont les amplitudes des champs électriques dans le guide d'onde avant et après le résonateur, et I_e et I_s sont les intensités associées. Par analogie avec une cavité Fabry-Perot, on peut désigner par t le coefficient de couplage du champ \mathbf{E} entre la fibre et le résonateur, et par r la portion du champ \mathbf{E} dans le guide d'onde, qui se propage après la zone de couplage. r et t sont tels que $r^2 - t^2 = 1$, car t est imaginaire pur. En considérant la phase et l'amplitude pour chaque tour dans le résonateur, il est possible d'écrire le rapport entre l'intensité I_p de la lumière perdue ou diffractée par le résonateur et l'intensité I_e à l'entrée de la section de couplage [Chiasera 10] :

$$\frac{I_p}{I_e} = 1 - \frac{I_s}{I_e} = 1 - \left\| \frac{E_s}{E_e} \right\|^2 = \frac{T_m}{1 + F^2 \sin^2(\beta.d/2)} \quad (5.1)$$

avec le coefficient T_m égal à :

$$T_m = 1 - \left(\frac{r - e^{-\alpha.d}}{1 - r e^{-\alpha.d}} \right)^2 \quad (5.2)$$

et F la finesse du microrésonateur sphérique, définie par :

$$F = \pi \frac{\sqrt{r e^{-\alpha.d}}}{1 - r e^{-\alpha.d}}, \quad (5.3),$$

α est le coefficient d'atténuation du mode de galerie et comprend les pertes intrinsèques du résonateur, $Q_0 = \beta/2\alpha$ est le facteur de qualité du résonateur seul (défini par l'équation 2.27), $d=2\pi a$ est la circonférence du résonateur.

L'équation 5.1 est analogue à celle d'un résonateur linéaire où l'un des miroirs a une réflexion de 100%. T_m est l'amplitude des pics de résonances, lorsque $\beta.d = 2\pi\ell$ avec ℓ entier. T_m vaut 1 pour $r = e^{-\alpha.d}$. A la résonance, cette dernière condition correspond au couplage critique avec le dip de transmission tendant vers zéro.

Sous la condition de faibles pertes dans la cavité ($\alpha.d \ll 1$) et de faible couplage $|t|^2 \ll 1$, le facteur de qualité total pour l'ensemble résonateur et guide d'onde peut être réécrit depuis l'équation 5.1 sous la forme :

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_e} \quad (5.4)$$

où le facteur de qualité externe $Q_e = 2\pi a \beta / |t|^2$ rend compte des pertes par couplage et est proportionnel à l'inverse de la transmittance du coupleur.

Le couplage est aussi caractérisé par la profondeur K du dip de résonance de l'intensité en transmission à travers le coupleur. Dans les conditions de résonance, K peut être exprimé comme une fonction du facteur de qualité intrinsèque du mode de résonance Q_0 :

$$K = 4\Gamma^2 \frac{Q_0 Q_e}{(Q_0 + Q_e)^2} \quad (5.5)$$

avec Γ le coefficient décrivant l'accord de mode. Le système résonateur-coupleur permet de contrôler la largeur de bande de la cavité. Cela équivaudrait à un miroir de transmission variable dans une cavité Fabry-Perot. Q_e peut être ajusté en augmentant la distance entre le coupleur et la sphère depuis le régime de sous-couplage ($Q_e < Q_0$) au régime de sur-couplage ($Q_e > Q_0$). Cela permet l'observation de la saturation du facteur global Q à la valeur du facteur intrinsèque Q_0 . Le maximum de contraste est achevé au niveau du couplage critique lorsque les pertes de couplage égalent les pertes intrinsèques de la cavité, c'est-à-dire pour $Q_e = Q_0$ ou $Q = 1/2 Q_0$, et la puissance couplée est perdue entièrement dans le résonateur.

La mise en œuvre d'un système de couplage optique en microfluidique constitue un défi en soi. Le couplage est un procédé très sensible, qui nécessite un équipement spécifique pour accéder au résonateur. Or, la microfluidique implique des écoulements, avec toutes les perturbations que cela entraîne, dans un milieu fermé.

Dans un premier temps, on peut éviter les fluctuations liées à l'écoulement en stoppant les débits et en laissant le système à l'équilibre. Il reste donc à se focaliser sur le deuxième aspect, qui est d'accéder à la goutte. Il est nécessaire d'innover pour coupler la lumière à une goutte dans un microcanal.

Dans les expériences de biopuce à plasmon de surface, le recours à un prisme est une pratique courante mais ce n'est pas une méthode intégrée. De manière plus anecdotique,

des dispositifs ont été développés pour obtenir des réflexions totales internes [Chronis 04, Sarov 06], sans être complètement intégrés encore une fois. La Figure 5.13 présente quatre possibilités pour intégrer le système de couplage dans la puce microfluidique. La première reprend directement l'idée de la fibre étirée (Figure 5.13(a)). Sa fabrication demande des outils spécifiques, son maniement nécessite un équipement de précision et l'intégration est très délicate du fait de la fragilité de la fibre. Malgré ces obstacles, l'insertion d'une fibre a été démontrée pour la première fois en 2005 [Polynkin 05]. Par ailleurs, il est possible de réaliser un guide d'onde sur ou dans le substrat (b-c). La création d'un guide d'onde peut se faire par l'utilisation de polymère ou encore de matériaux pour les semiconducteurs. Le guide apparaît alors en relief sur le substrat. Le guide d'onde peut aussi être fabriqué à l'aide de nouvelles techniques impliquant des lasers. Les lasers femtosecondes dans l'infrarouge permettent de changer localement l'indice du verre (et même d'usiner des canaux à l'intérieur d'un bloc de verre). Les lasers UV continus permettent de modifier l'indice pour des matériaux photosensibles. La méthode impliquant les lasers UV est bien adaptée pour faire des guides d'onde en surface. Pour finir, la fibre-prisme, qui est une fibre dont l'extrémité est clivée avec un angle supérieur à l'angle limite de la réflexion totale, peut être insérée dans une puce microfluidique (d).

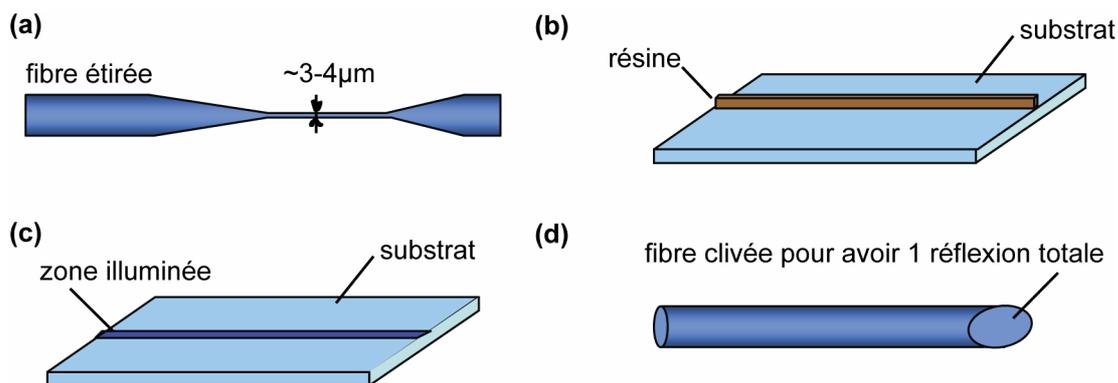


Figure 5.13 Techniques possibles de couplage adaptées à la microfluidique.

Le point crucial est de montrer qu'il est possible de coupler la lumière du guide vers la goutte ou de la goutte vers le guide. Deux expériences permettraient de mettre en évidence ce couplage :

- *expérience 1* : la goutte de colorant est pompée par un laser à travers le PDMS, le signal est récupéré par le guide d'onde et envoyé sur une photodiode (Figure 5.14(a)),
- *expérience 2* : on observe la fluorescence de la goutte, pompée par un laser via le guide d'onde (Figure 5.14(b)).

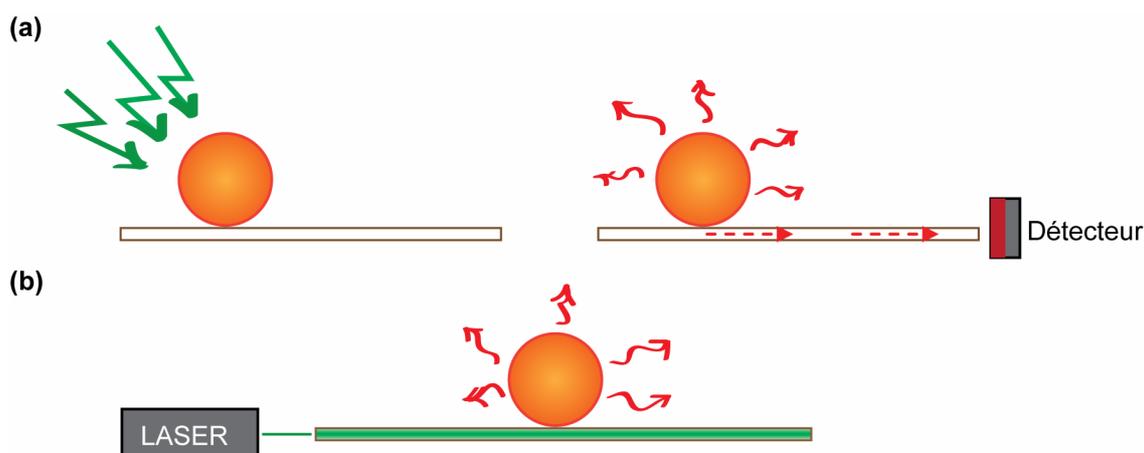


Figure 5.14 Expériences de couplage envisagées (a) excitation d'une goutte de colorant et collecte par couplage optique de la fluorescence par le guide d'onde ou (b) excitation d'une goutte de colorant par couplage optique.

5.3.2 Réalisations

Avant de procéder aux expériences, il est nécessaire de mettre au point une puce contenant un guide d'onde intégré. Quelques essais pour étirer des fibres nous ont permis de nous rendre compte de la fragilité d'un tel système. La fibre étirée est vraiment très (voire trop ?) délicate à manipuler et nous avons abandonné cette piste. L'inscription au laser d'un guide d'onde dans le substrat nécessite un équipement dont on ne dispose pas. Enfin, pour la fibre-prisme, il faudrait pouvoir polir une fibre à un angle de 15° maximum, les moyens nous font défaut également.

Bien que ce ne soit pas une technique intégrée, nous avons essayé avec un prisme dans l'espoir d'obtenir rapidement un résultat de couplage. Mais des problèmes de réflexions parasites nous ont très rapidement limités. La lumière diffusée dans le substrat éclaire les microgouttes et rend impossible la mise en évidence d'un couplage. L'achat d'un autre prisme de plus grande taille et d'indice plus élevé ou le détournement d'un banc expérimental de biopuce à ADN serait le plus profitable. Mais il s'agit là d'options sur du court terme, car l'objectif reste d'obtenir un système compact, intégré.

Nous avons donc travaillé sur la solution du guide d'onde en relief. Elle a le mérite d'être intégrée et a priori robuste. Nous avons opté pour des guides en polymère photosensibles, car ils peuvent être fabriqués par lithographie optique. Nous avons sélectionné la SU8, car c'est une résine transparente dans le visible et nous sommes habitués à son utilisation puisqu'elle sert déjà pour la fabrication des moules (chapitre 3). La microfabrication des rubans de SU8 sur verre s'est avérée assez ardue. Le fait de changer la nature et l'épaisseur du substrat remet en question les paramètres de microfabrication. La principale astuce consiste à respecter les phases de thermalisation du

substrat. Sans elles, le ruban en polymère gondole, se brise ou se détache sous l'action des contraintes thermiques. La Figure 5.15 montre les résultats de ce travail technologique.

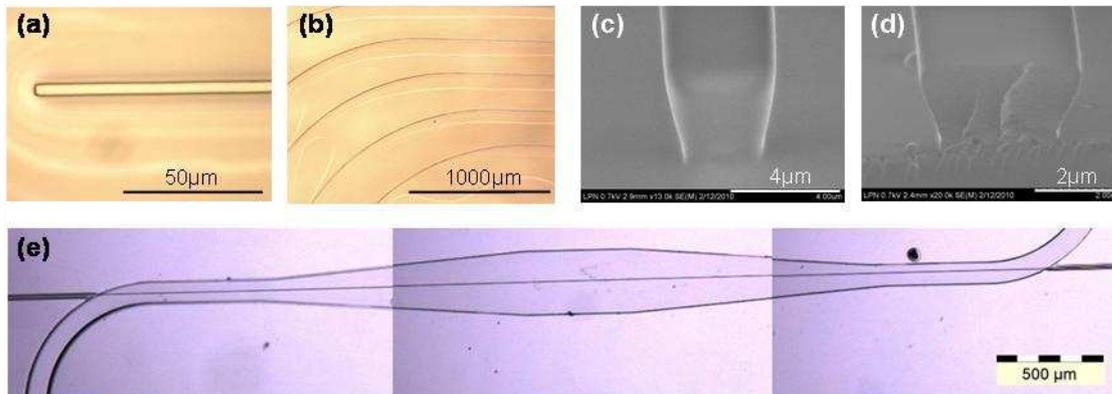


Figure 5.15 Développement d'un guide en résine SU8. (a-b) photographies au microscope optique de ruban de SU8 de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de section ; (c-d) photographies au microscope à balayage électronique de l'extrémité avant et après « clivage » du guide ; (e) test d'intégration d'un guide dans un microcanal.

Les Figures 5.15(a-d) montrent un guide d'onde de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ sur du verre. Les photographies (a-b) ont été prises au microscope optique et permettent de voir la qualité des bords latéraux et la bonne tenue du guide sur plusieurs millimètres. Les photographies (c-d) sont prises au microscope à balayage électronique pour observer les extrémités du guides avant (c) et après (d) « clivage » du substrat. Ces photographies permettent de se rendre compte de la rugosité nanométrique du guide ce qui est plutôt satisfaisant et de l'inconvénient majeur d'un guide en polymère : celui-ci ne se clive pas mais se déchire. Toutefois il doit être possible d'injecter de la lumière dedans, car des travaux sur des guides d'onde en SU8 ont été récemment publiés [Huang 08]. Nous avons fait aussi un test d'intégration du guide dans un microcanal. L'alignement d'un ruban de $5 \mu\text{m}$ au centre d'un canal de $100 \mu\text{m}$ n'est pas évident, surtout sachant que l'étape du collage au plasma se fait par un contact en une seule fois des deux parties. La Figure 5.15(e) montre le résultat pour un alignement réussi. La puce a été testée avec de faibles pressions de liquides sans montrer de fuite.

Le projet est à poursuivre. Il reste à injecter la lumière dans le guide et à mesurer les pertes. L'injection est importante si l'on veut mettre en évidence le couplage par l'expérience 2 : il faut éviter d'exciter la goutte avec de la lumière parasite. Dans le cas de l'expérience 1, il faut surtout veiller à maintenir les pertes du guide suffisamment faibles pour détecter la fluorescence de la goutte.

5.4 Discussion

5.4.1 Comparaison avec l'état de l'art

Etat de l'art entre septembre 2007 et septembre 2010 sur les dispositifs optofluidiques à modes de galerie

Nous avons montré expérimentalement un effet laser pour une goutte de Rh6G dissous dans du glycol baignant dans de l'huile FC40 dans un canal microfluidique. Dans la littérature, depuis le début de ma thèse, de nombreux travaux sur des microlasers à colorant à mode de galerie ont été publiés (Tableau 5.1). Les plus significatifs par rapport à la thématique de ma thèse sont les démonstrations d'effets laser dans des gouttes de fluorescéine et de Rh6G dissoutes dans un mélange eau-glycérol [Tanyeri 07] ou de Rh6G et de Su640 dans de l'alcool benzylique [Tang 09]. Tanyeri *et al* annoncent les premiers effets lasers obtenus à 545nm et 590nm tandis que Tang *et al* reportent des effets lasers à 580nm et 680nm. Les spectres de résonance décrits par Tang *et al* comportent 5-6 modes au lieu de 10-20 modes dans ceux de Tanyeri *et al* ou nos spectres, ce qui s'explique par leurs diamètres 2 à 4 fois plus petits. La largeur à mi-hauteur reste quant à elle globalement la même, autour de 10nm. Le seuil affiché par Tang *et al* et celui que nous avons trouvé sont comparables ($\sim 1\mu\text{J}/\text{pulse}$), bien que les rayons de courbures des gouttes soient très différents (cela est sans doute compensé par le confinement optique).

En dehors du domaine de la microfluidique, l'observation de modes de galeries dans des microgouttes a été rapportée pour une goutte piégée dans du PDMS [Saito 08] et une goutte statique sur une surface hydrophobe [Kiraz 08 Appl. Phys. Lett.]. Dans les deux situations, ce qui est intéressant, c'est la démonstration d'un système largement accordable mécaniquement. Cet atout bien qu'inhérent aux microrésonateurs liquides n'est pas facilement exploitable. Les situations particulières dans ces travaux permettent de contrôler la position du spectre d'émission en faisant varier le diamètre équatorial de la goutte. Dans le premier cas, la goutte est capturée dans une épaisseur de PDMS déformable et l'application de contraintes mécaniques sur le polymère engendre une ellipticité du résonateur. Dans le second cas, le changement de diamètre est assuré par électromouillage. Une tension est appliquée à la goutte qui change les propriétés de mouillage du substrat sur lequel elle repose. L'angle de contact varie avec la différence de potentiel ce qui influe sur la forme de la goutte. Une accordabilité continue sur plus de 4.7nm a été démontrée. Ces deux réalisations pourraient être implémentées en microfluidique.

En dernier lieu, dans un domaine voisin de la microfluidique, le groupe de X. Fan a développé un laser optofluidique à mode de galerie [Lacey 07, Suter 08, Wu 09]. Ils exploitent la forme cylindrique de microcapillaires, contenant une solution de colorant. Les modes circulent dans la paroi en verre. La forme rigide du capillaire ne leur permet pas d'utiliser une méthode mécanique d'accordabilité par contre et cela rend possible

l'extraction du signal par couplage optique, notamment avec une fibre étirée. Il est vrai que ce dispositif n'est pas vraiment microfluidique mais cette réalisation est intéressante comme il ne faut pas se limiter aux seules frontières de la microfluidique mais qu'au contraire la création de systèmes hybrides peut apporter des fonctionnalités nouvelles (systèmes de chargeurs [Chen 06], chemistode [Chen 08]).

En conclusion, nous en sommes arrivés au même stade que les autres groupes dans le monde sur le développement de gouttes lasers dans les microcanaux. Nous contrôlons la production des gouttes sur puce et nous avons démontré un effet laser. Les publications jusqu'à présents ont rapporté les émissions lasers sans fournir d'études approfondies sur les modes, ce qui signifie qu'il reste de la marge pour analyser les phénomènes de résonance dans les gouttes en microfluidique. D'autre part, aucune publication n'a fait encore état d'un couplage optique avec un guide d'onde. Il est certainement délicat de réaliser ce couplage, mais nous avons commencé le travail et cela constitue peut-être l'opportunité de prendre le devant sur les autres groupes.

Référence	Situation expérimentale	Type de résonance	Milieu 1 = milieu actif	Milieu 2(/3)	Spectre	Φ (μm)	Couplage
Tanyeri 07	dans un microcanal	laser	Fluorescéine/Rh6G-eau+glycérol $c = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$	huile Cargilles lab $n_2 = 1.293$	multimode : 545nm/595nm $\Delta\lambda = 10\text{nm}$	50-60	non
Tang 09	dans un microcanal	laser	Rh6G/Su640-alcool benzylrique $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	huile HFE-7500, $n_2 = 1.29$	multimode : 580nm/680nm $\Delta\lambda = 7\text{nm}/10\text{nm}$	25-36	non
Saito 08	piégée dans du PDMS	fluorescence	Rh6G-méthanol, $c = 5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	PDMS $n_2 = 1.41$	multimode : 570-610 nm	60/90	non
Kiraz 08	posée sur une surface	fluorescence	RhB-eau+glycérol, $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	air	598nm	6.5	non
Wu 09	cylindre collé dans un capillaire	laser	Rh6G-méthanol, $c = 2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$	verre/air $n_2 = 1.45$	monomode 557nm	300/5-125 60/5-15	fibre étirée
Lacey 07	capillaire rempli de colorant	laser	Rh6G-éthanol/chloroforme/quinoline $n = 1.36/1.445/1.626$ $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	verre/air $n_2 = 1.45$	multimode $\sim 602\text{nm}$ $\Delta\lambda = 10\text{nm}$	75/5	fibre étirée
Suter 08	capillaire rempli de colorant	laser	Coumarin504/Rh6G/LDS722-quinoline $n = 1.626$ $c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	verre/PDMS $n_3 = 1.45$	multimode 480/600/730nm $\Delta\lambda \sim 10\text{nm}$	75/5	fibre étirée/fibre prisme

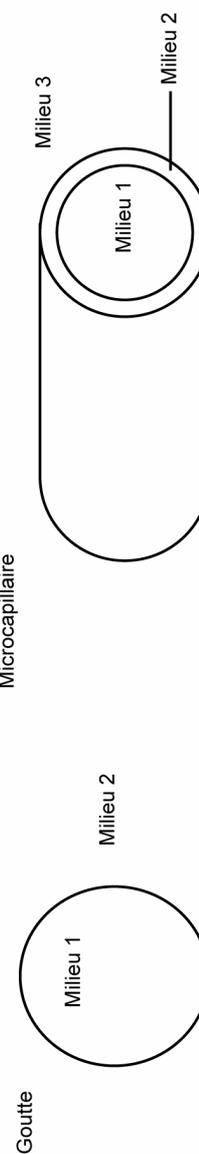


Tableau 5.1 Dispositifs optofluidiques à modes de galerie réalisés entre septembre 2007 et septembre 2010.

5.4.2 Perspectives

Nous allons passer en revue les améliorations pouvant être apportées au banc expérimental puis quelques lignes d'études à mener sur l'expérience de gouttes résonantes avant de finir par les applications possibles pour les laboratoires sur puce.

Tout d'abord, commençons par les futurs développements sur le banc expérimental. Les mesures jusqu'à présent ont été faites en l'absence de synchronisation entre le passage d'une goutte devant la fibre de collecte, l'exposition au faisceau de pompe et l'acquisition du signal. Le laser actuel n'offre pas la possibilité d'un déclenchement externe et le système de production de goutte ne repose que sur les débits utilisés, aucun déclenchement actif ne contrôle la fréquence de production de goutte. Des fluctuations temporelles entre deux gouttes successives apparaissent, qui entraînent des différences en intensité. Un temps d'intégration trop long ou un déclenchement inadapté engendre donc un moyennage du spectre. A haute cadence de production de gouttes ($\sim 1-2\text{kHz}$), où l'on atteint le même ordre de grandeur de fréquence que pour le laser de pompe ($\sim 5\text{kHz}$), il devient crucial de contrôler le laser de pompe avec un signal externe pour pouvoir assurer une exposition uniforme des gouttes.

Par ailleurs, l'utilisation d'un laser à déclenchement externe améliorera la qualité de l'expérience en limitant les effets thermiques. En exposant le PDMS seulement sur la durée du passage d'une goutte, l'échauffement du polymère diminue, garantissant la qualité des microcanaux dans le temps. De même pour les liquides, cela permet d'éviter certains effets indésirables sur les gouttes tels que la coalescence de deux gouttes successives, la déviation du train de goutte, la création ou la capture de bulles au point de focalisation.

Sur le plan du développement de la puce microfluidique, il reste à démontrer le couplage optique d'une goutte avec un guide d'onde intégré. Il est possible de continuer les efforts sur le guide en SU8. Si cette solution s'avère trop difficile à mettre en œuvre, d'autres possibilités existent. Soit on développe les autres options présentées sur la Figure 5.13(a,c-d), mais elles nécessitent des moyens et un savoir-faire technologique dont nous ne disposons pas au laboratoire pour le moment, soit on peut décliner l'idée du guide en polymère différemment. Il est possible de réaliser un guide d'onde de type « ridge » en SU8 [Huang 08], ou bien d'utiliser un guide d'onde multimode et d'utiliser les réflexions totales le long du guide ou encore d'utiliser un guide multimode avec un angle droit pour localiser la réflexion totale [Jensen 10].

En termes d'expériences à mener sur les gouttes résonantes, la plus immédiate est de faire une étude des spectres d'émission pour différentes tailles de gouttes, notamment plus faibles afin d'observer une densité de pics plus faible. Cela permettrait d'éclaircir le spectre et de mieux comprendre la répartition des clusters. L'idéal serait d'identifier chaque pic à un mode de résonance $TE_{1,n}/TM_{1,n}$ défini. Pour cela on pourrait étudier la procédure développée par Eversole *et al* basée sur le calcul et la mesure de la diffraction de

Mie d'une goutte [Eversole 90] et voir s'il est possible de l'implémenter dans nos systèmes. On aurait alors une compréhension approfondie des phénomènes à l'intérieur d'une goutte.

Réduire la taille des gouttes est la première idée qui vient à l'esprit pour générer une émission monomode. Seulement, nous avons vu qu'en raison des effets de « spatial hole burning », plusieurs modes radiaux viennent à laser. De plus, diminuer le chemin optique signifie augmenter la courbure, donc les pertes. Il est alors difficile de trouver des liquides d'indice optique suffisamment élevé pour assurer le confinement. Un autre moyen pour obtenir un spectre monomode est de filtrer l'émission multimode pour ne laisser passer qu'une de ses composantes. Un cas bien particulier dans l'hypothèse d'un couplage d'une goutte avec un guide d'onde formé dans un matériau UV sensible est d'inscrire des filtres de Bragg dans le guide d'onde. Une autre possibilité est de coupler deux résonateurs pour affiner la fonction de transmission par effet Vernier. Cela peut être deux résonateurs l'un à côté de l'autre ou bien l'un dans l'autre. Le couplage de gouttes juxtaposées est certainement réalisable comme les photographies 5.2(b-c) montrent des gouttes en contact qui conservent leur forme circulaire. L'encapsulation d'une goutte dans une autre encore appelée émulsion double ou formation de Janus est possible en réalisant un traitement localisé des canaux microfluidiques pour en rendre une partie hydrophobe et une autre hydrophile.

L'utilisation des gouttes en tant que résonateur est très attrayante pour le développement d'un biodétecteur de par sa simplicité et sa sensibilité. La microfabrication de la cavité résonante sur puce remplace les étapes de métallisation ou d'impression utilisées pour les miroirs d'or et les miroirs de Bragg. La puce microfluidique ne diffère pas d'une puce standard et sa microfabrication repose sur un simple procédé de lithographie molle. Le fait d'avoir une cavité liquide rend certes l'exploitation des modes de résonance délicate mais si l'on se base sur un effet binaire, elle devient une solution très intéressante. En effet, les gouttes servent déjà en tant que vecteurs de l'analyte. L'observation des modes de galerie tire parti de la forme des gouttes, aucun autre composant technologique n'est nécessaire et il n'y a pas de risque de boucher le canal contrairement à des billes.

L'utilisation des gouttes comme cavité résonante peut s'appliquer en biologie à la cytométrie en flux qui consiste à discriminer une population de particules selon un caractère physique. Par exemple, l'encapsulation sur puce microfluidique d'entité biologique dans des gouttes est le point de départ d'expériences où la goutte constitue un microréacteur permettant de trier, identifier ou contrôler l'environnement de l'analyte [Boedicker 08, Boedicker 09]. La présence d'une entité maximum par goutte est garantie de manière statistique en utilisant une solution suffisamment diluée au départ. Ainsi statistiquement, les gouttes produites contiennent au plus un élément. Il serait intéressant de pouvoir trier ces populations en fonction du nombre d'éléments par gouttes : savoir distinguer les compartiments vides des compartiments occupés puis de déterminer le nombre d'occupants par compartiment.

Nous avons déjà souligné que l'effet laser dans une goutte ne serait compatible avec une expérience en biologie qu'en fin de chaîne d'analyse. Pour travailler avec des éléments vivants, il faudrait réduire la température, c'est-à-dire limiter la puissance de pompe, et diminuer la concentration de colorant. Il est possible de travailler avec les modes de galerie en fluorescence ce qui répond aux deux contraintes. Une autre idée consisterait à utiliser des quantum dots. Les quantum dots sont très efficaces, la présence de la goutte agirait comme un amplificateur du signal de fluorescence. Une autre astuce pour augmenter la sensibilité serait d'utiliser des doubles émulsions afin de réduire le volume d'analyte tout en augmentant la partie exposée au champ E . Enfin, le couplage optique améliorerait grandement le système car il éviterait l'exposition des entités biologiques à une lumière trop intense en améliorant l'efficacité de couplage entre le faisceau de pompe et le mode résonant.

Nous avons évoqué jusqu'ici le cas d'une goutte active mais si le couplage optique est démontré sur puce, il devient possible d'utiliser la goutte en cavité passive. Le problème de toxicité du colorant ne se poserait plus. Cela deviendrait extrêmement intéressant si l'on peut fonctionnaliser la surface de la goutte. Ceci nous amène à notre dernier point qui concerne la chimie de surface. Le tensioactif joue un rôle primordial dans la stabilité de l'émulsion. Il améliore le mouillage et évite la coalescence des gouttes. Comme le tensioactif se positionne naturellement à l'interface des deux liquides immiscibles, il transformerait la goutte en un détecteur spécifique si l'on arrive à le fonctionnaliser. Certains groupes ont déjà travaillé dans cette voie pour leurs propres applications. Personne ne l'a encore fait dans l'objectif d'un récepteur pour une détection optique [Roach 05, Fattaccioli 08, Meier 09].

5.5 Conclusion

Nous avons démontré au cours de ce chapitre un laser microfluidique à colorant en gouttes à mode de galerie. La forme des gouttes de colorant, produites in situ, passe d'un état confiné à libre avec l'élargissement de la section du canal et se comporte alors comme une cavité optique résonante.

Pompées à l'aide d'un laser Nd:YAG pulsé et doublé en fréquence, des gouttes d'éthylène glycol contenant de la rhodamine 6G lasent autour de 600nm. Leur spectre d'émission est caractéristique des gouttes laser selon le modèle établi dans le chapitre 2. On retrouve effectivement un ou plusieurs clusters de raies à la fois décalés spectralement et entrelacés. L'effet laser proprement dit, est démontré en analysant la puissance émise par les gouttes laser en fonction de la puissance de pompe, où nous avons pu mettre en évidence la présence d'un seuil de $1\mu\text{J/pulse}$.

Nous avons également analysé différentes options pour mettre en place un couplage optique entre un guide d'onde (intégré dans la puce) et une goutte. Après avoir fabriqué sur un substrat en verre un ruban en polymère de $5 \times 5\mu\text{m}^2$ de section sur plusieurs centimètres de long, nous avons prouvé la faisabilité de l'intégration dans un canal microfluidique. Il

reste encore à le caractériser en tant que guide d'onde avant de réaliser une expérience de couplage optique avec des gouttes.

En comparaison avec les autres équipes de microfluidique dans le monde, nous avons atteint un point d'avancement équivalent avec la démonstration d'un effet laser dans une goutte. Le couplage optique évoqué à l'instant constitue une prochaine étape majeure dans le développement des gouttes lasers. Une émission monomode, des effets laser en cascade ou encore l'accordabilité sont d'autres voies qu'il serait également intéressant à explorer.

CHAPITRE 6

Microgouttes en intracavité laser Fabry-Perot

6.1 Gouttes passives en intracavité laser

6.1.1 Mesure de pertes en intracavité

6.1.2 Démonstration sur des gouttes confinées

6.2 Laser à gouttes multimode

6.2.1 Principe

6.2.2 Caractérisations optiques

6.3 Laser à gouttes monomode

6.3.1 Premiers essais

6.3.2 Emission monomode

6.4 Discussion

6.4.1 Positionnement du laser à gouttes en cavité Fabry-Perot par rapport à l'état de l'art

6.4.2 Applications

6.5 Conclusion

Ce chapitre est consacré aux microgouttes passives ou en milieu à gain s'écoulant dans une cavité Fabry-Perot. A partir du savoir-faire développé sur les gouttes, nous sommes allés explorer d'autres combinaisons associant les gouttes et les microlasers à colorant.

Tout d'abord, nous présentons une technique d'analyse pour des gouttes passives, qui ne nécessite pas de marquage fluorescent. Ensuite, nous caractérisons une première réalisation de laser à gouttes, multimode, en cavité Fabry-Perot, et nous détaillons les atouts d'une telle combinaison. Pour finir, nous nous sommes focalisés sur l'obtention d'un laser à gouttes monomode. Les performances et perspectives de développement de ces dispositifs sont discutées en dernière partie.

6.1 Goutte passive en intracavité laser

6.1.1 Mesure de pertes en intracavité

Le système développé est composé de deux circuits microfluidiques indépendants (Figure 6.1). Le premier circuit sert à renouveler le milieu à gain d'une cavité laser constituée de deux miroirs plans supportés par des fibres optiques. Ce circuit est opéré en phase unique. Au contraire, le second circuit sert à générer un train de gouttes, mais ces gouttes ne contiennent plus de milieu actif, elles représentent un échantillon à analyser. L'intégration du microlaser sur puce permet d'insérer le canal « échantillon » à l'intérieur du résonateur, ce qui permet de développer une méthode d'analyse en intracavité laser. L'intensité en sortie est liée aux propriétés optiques des gouttes en circulation.

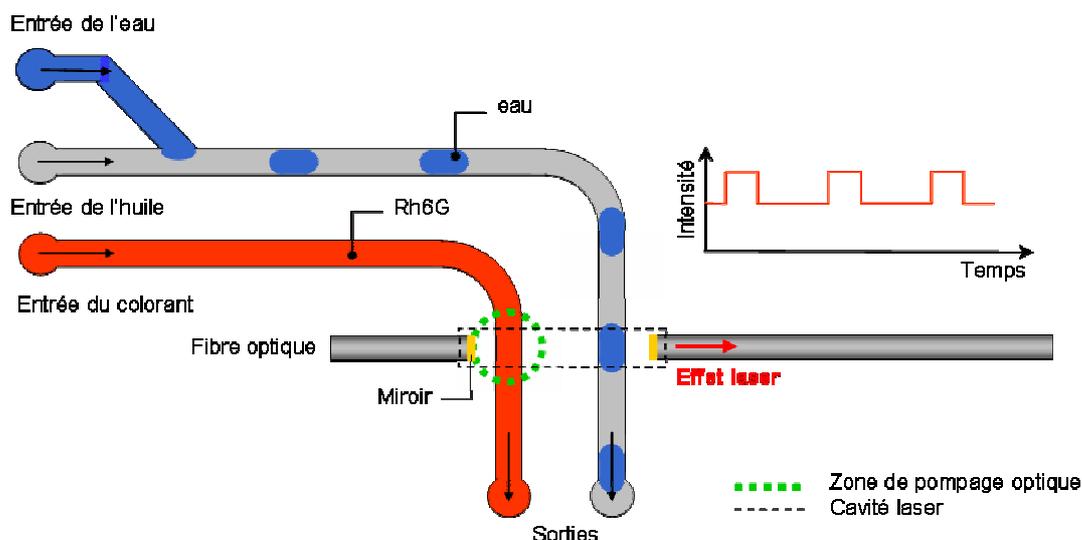


Figure 6.1 Schéma du dispositif microfluidique de mesure de pertes en intracavité laser.

Cette technique est plus sensible qu'une mesure classique d'absorption en transmission. Dans le cas où un faisceau d'intensité I_0 traverse une seule fois l'échantillon d'analyse, l'intensité en sortie I suit la loi de Beert-Lambert $\ln(I/I_0) = -\alpha_\lambda Lc$, avec α_λ le coefficient de perte à la longueur d'onde λ par unité de longueur et de concentration, L la longueur d'interaction lumière-échantillon et c la concentration de l'espèce en solution. Etant donné la taille micrométrique des canaux, la sensibilité est très limitée par la distance L d'interaction entre la lumière et l'échantillon. Il est possible d'augmenter L en utilisant une cellule optique à réflexions multiples [Billot 06]. La configuration en intracavité laser reprend également cet avantage : elle profite des multiples aller-retours du faisceau emprisonné dans la cavité. De plus, la présence de l'échantillon à l'intérieur de la cavité l'implique dans la construction de l'effet laser. De ce fait, l'intensité en sortie montre une dépendance non linéaire qui se montre particulièrement sensible au voisinage du seuil. Déjà exploitée en flux continu pour déterminer la concentration d'une solution de bleu de méthylène [Galas 06 Appl. Phys. Lett.], la mesure de perte en intracavité sur des gouttes n'a pas été démontrée jusqu'alors. Des tests faits sur des gouttes libres rapportent une interruption du signal laser, ce qui peut être utile pour de la détection mais empêche toute mesure de pertes en intracavités [Galas 06 Thèse].

6.1.2 Démonstration sur des gouttes confinées

Le milieu actif, une solution d'éthanol contenant de la Rh6G à la concentration $5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, circule en flux continu à $3 \mu\text{L}/\text{min}$. Des gouttes d'eau dans de l'huile FC40 sont formées pour des débits respectifs de $15 \text{nL}/\text{s}$ et $5 \text{nL}/\text{s}$. La Figure 6.2 montre l'évolution de l'intensité du laser microfluidique lors du passage d'une goutte dans le canal échantillon.

A la différence des expériences précédentes menées sur les gouttes passives [Galas 06 Thèse], la goutte n'interrompt pas le signal laser. Du fait de sa forme confinée et de la section carrée du canal, la goutte se comporte comme une lame transparente à faces parallèles. La stabilité de la cavité optique est maintenue, seule l'intensité du signal varie. Avant que la goutte n'entre dans la cavité (Figure 6.2(a)), l'huile remplit le canal d'échantillon engendrant des pertes, qui restent suffisamment faibles pour qu'il y ait un effet laser. Lorsque la goutte se situe dans la cavité (Figure 6.2(b)), les pertes par absorption sur la section du canal échantillon évoluent, ce qui se répercute sur l'intensité de l'effet laser. Dans le cas présent, les pertes diminuent d'où une augmentation du pic laser. Une fois la goutte sortie (Figure 6.2(c)), l'huile envahit à nouveau le canal échantillon, la situation est identique au cas (a) et l'intensité du laser microfluidique retrouve sa valeur initiale.

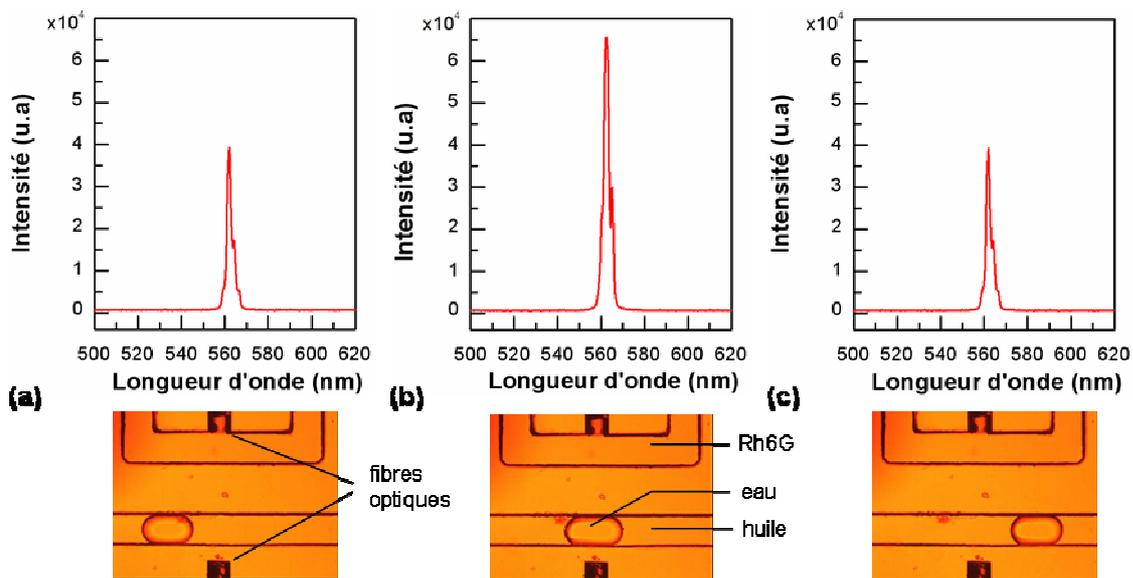


Figure 6.2 Spectres de l'émission laser pris à trois temps différents : (a) avant l'entrée de la goutte dans la cavité, (b) pendant le passage de la goutte dans la cavité, (c) après la sortie de la goutte de la cavité.

Pour connaître précisément l'évolution de l'intensité du laser à colorant lorsque les gouttes d'eau traversent la cavité, nous avons enregistré l'intensité du laser intégrée dans le temps. La Figure 6.3 est un extrait typique du signal obtenu, correspondant au passage de trois gouttes dans le résonateur.

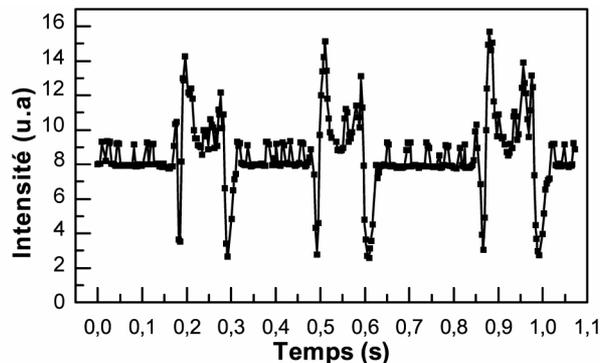


Figure 6.3 Intensité du laser microfluidique dans le temps lors de passage de gouttes en intracavité.

Le signal évolue entre deux paliers et présente des pics d'intensité lors des transitions. Ces pics coïncident avec l'entrée et la sortie des gouttes dans la cavité, il s'agit donc d'un effet lié aux interfaces avant et arrière des gouttes, qui est certainement la diffraction des rayons dans la cavité sur les dioptrés eau-huile. L'indice optique de l'eau étant supérieur à celui de l'huile FC40, les dioptrés agissent comme des lentilles convergentes. Des rayons hors axe sont ainsi recollimatés et collectés par la fibre portant le miroir de sortie.

Cette expérience montre qu'il est possible de faire plus que de la simple détection de la présence des gouttes en intracavité. Il suffit de confiner la goutte spatialement, en rétrécissant le canal si nécessaire, pour pouvoir faire une mesure de pertes. Cette expérience est intéressante également car, comme elle a été faite avec des gouttes d'eau, elle ouvre la porte aux expériences de cytométrie en flux sur des éléments encapsulés dans les gouttes.

Nous allons voir maintenant deux dispositifs intégrant également des cavités Fabry-Perot mais avec des gouttes contenant le milieu à gain.

6.2 Laser à gouttes multimode

6.2.1 Principe

Le laser à microgouttes en cavité Fabry-Perot est un microlaser à cavité plan-plan dont le milieu amplificateur est délivré sous forme de microgouttes. L'utilisation des microgouttes est une manière d'obtenir l'accordabilité et la commutation rapide de la longueur d'onde d'émission du laser. La Figure 6.4 présente le principe de fonctionnement du dispositif. La cavité optique, définie par deux miroirs plans supportés par des fibres optiques, est similaire à la réalisation précédente. Ce qui change, c'est l'approvisionnement en milieu à gain via des gouttes de colorants. Les gouttes sont produites en amont du canal microfluidique par une série de générateurs de gouttes, et lorsqu'elles traversent la cavité, elles génèrent un effet laser à la longueur d'onde correspondant à la solution de colorant encapsulé. En sortie de la fibre de collecte du signal, un train d'impulsions à fréquence variable est observé correspondant au passage des différentes gouttes de colorant.

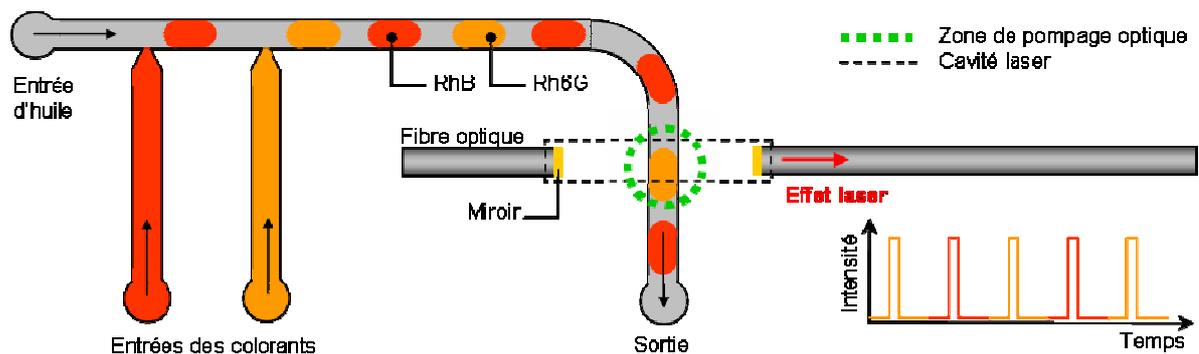


Figure 6.4 Représentation schématique du principe de fonctionnement du laser à microgouttes en cavité Fabry-Perot.

6.2.2 Caractérisations optiques

Par la suite, les résultats présentés ont été obtenus pour une solution de glycol contenant de la rhodamine 6G à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Le liquide porteur est une solution d'huile fluorée contenant 2% (en masse) de tensioactif.

Dans un premier temps les caractéristiques spectrales et en intensité du laser à gouttes sont établies et comparées à celles du laser en phase continue. La Figure 6.5(a) montre les spectres d'émission des deux lasers. Les deux spectres présentent un pic à 625nm avec une largeur de raie à mi-hauteur de 3.6nm. La cavité fait $625\mu\text{m}$ de long, les modes sont distants de 0.18nm environ ce qui implique la présence de 20 modes dans la raie laser. Les modes ne sont pas visibles sur la figure car le spectromètre utilisé (Ocean Optics USB 2000+) a une résolution de 1.5nm. La Figure 6.5(b) rapporte les courbes donnant la puissance de sortie des lasers microfluidiques en fonction de la densité d'énergie du faisceau de pompe. On observe une évolution typique de l'effet laser, avec deux comportements linéaires distincts, de part et d'autre du seuil. Les seuils sont évalués autour de $1.5\mu\text{J/impulsion}$ dans les deux cas (puissance du laser de pompe au seuil : 10mW ; fréquence de répétition : 6.6kHz).

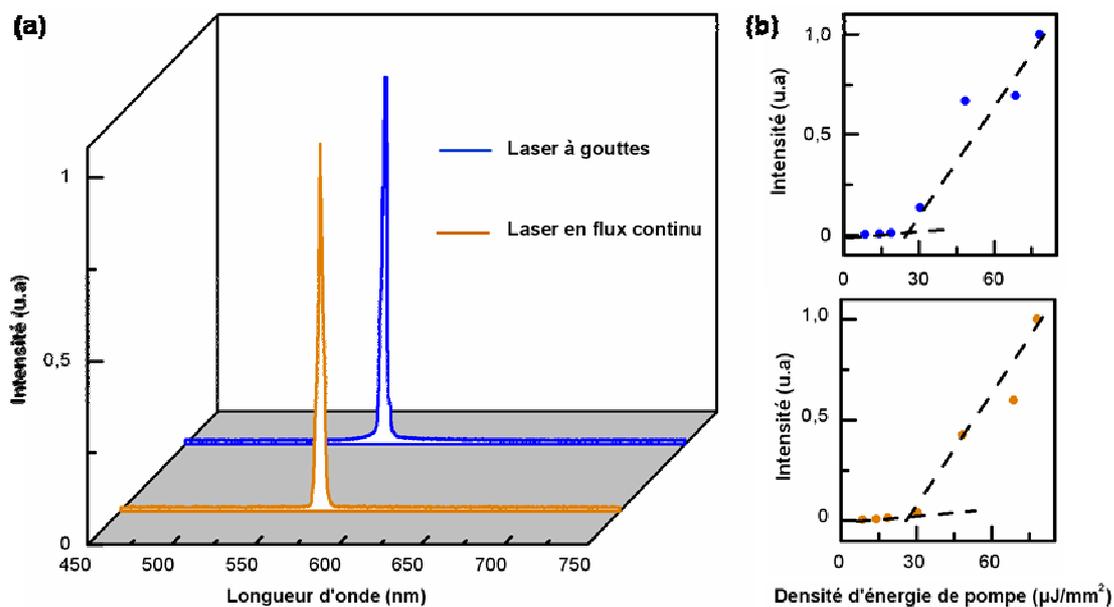


Figure 6.5 Spectres (a) et courbes de puissance (b) du laser en phase continue (débit de glycol 30nL.s^{-1}) et à gouttes (débit d'huile = 30nL.s^{-1} , débit de glycol = 10nL.s^{-1}).

Ce qui distingue le laser à gouttes du laser à phase continue, c'est la présence d'un film d'huile sur les parois du canal. L'épaisseur de ce film dépend de plusieurs paramètres dont la largeur du canal et le nombre capillaire [de Gennes 05]. Il apparaît que la présence de ce film ne perturbe pas le fonctionnement du microlaser. D'une part, l'ajout de plusieurs dioptries ne dégrade pas notablement le seuil laser. D'autre part, la longueur d'onde

d'émission reste la même. Les deux liquides apparaissent transparents à l'œil nu, l'absorption de l'huile doit suivre la même tendance que celle du glycol dans le visible. Les indices optiques sont différents mais l'épaisseur du film est très petite, la différence en chemin optique n'a pas d'effet visible sur l'émission.

Le signal du laser à microgouttes a la forme d'un train d'impulsions. Les impulsions sont dues au laser de pompe Nd:YAG pulsé. La modulation en créneau revient quant à elle à la discrétisation de l'écoulement du milieu amplificateur. L'enveloppe du signal laser est présentée sur la Figure 6.6. Les débits d'huile et de glycol sont de 5 nL.s^{-1} . L'intensité est intégrée sur la bande 550-580nm et est moyennée sur une échelle de l'ordre de 100ms, ce qui est suffisant pour à la fois lisser les impulsions et échantillonner le signal issu d'une goutte. Comme pour l'expérience précédente impliquant des gouttes passives, une augmentation du signal laser apparaît en début et fin de passage des gouttes. Ces variations sont imputables aux effets de diffraction en la présence des dioptres curvilignes avant et arrière des gouttes. On pourrait penser également que la tendance du colorant à se comporter comme un tensioactif amplifie cet effet. Les molécules vont se positionner aux interfaces engendrant des surconcentrations locales sur les fronts avant et arrière des gouttes. Mais ce phénomène est à minimiser, en raison de l'utilisation du perfluoroalcool qui remplit déjà le rôle de tensioactif et de l'amplitude comparable du phénomène dans le cas des gouttes passives.

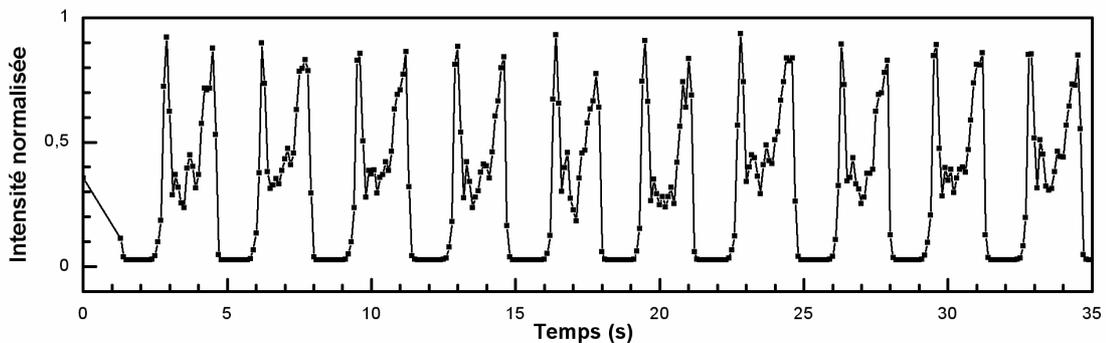


Figure 6.6 Profil temporel du signal laser lors du passage des gouttes dans la cavité.

Les performances en fréquence du système ont également été investiguées. Etant donné les échelles de temps mises en jeu, la fréquence maximale d'opération du laser est définie par la fréquence de production de gouttes. Comme la bande passante du spectromètre est limitée à 500Hz, une photodiode rapide (temps de montée $\sim 1\text{ns}$) est utilisée pour observer la sortie du laser microfluidique à des cadences plus élevées (le spectromètre a tout de même servi pour s'assurer qu'un effet laser, et non de la simple fluorescence, se produit). La Figure 6.7 montre la tension mesurée avec la photodiode en fonction du temps, pour des débits d'huile et de glycol de 6000nL.s^{-1} et 400nL.s^{-1} respectivement. A partir de ce relevé, la fréquence maximale a été déterminée à 1.28kHz. Pour des débits supérieurs, le train de gouttes n'est plus stable, on passe dans un régime de jets ou bien les gouttes fusionnent en

amont de la cavité. A ce propos, la présence d'un virage à 90° dans le dessin du circuit microfluidique (Figure 6.4) est certainement pénalisante à cette échelle de fréquence.

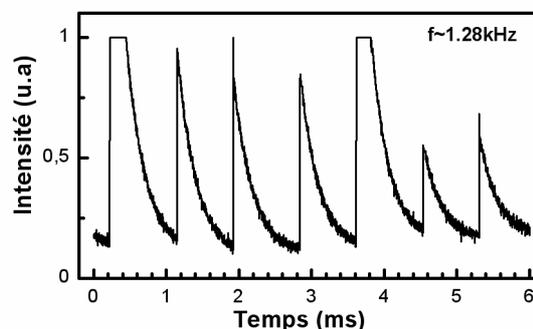


Figure 6.7 Tension délivrée par la photodiode en fonction du temps

La forme en « dents de scie » du signal est due à l'utilisation de la photodiode rapide sans adaptation d'impédance. Le circuit de mesure inclut donc une charge capacitive qui donne cette décroissance lente après chaque pic. Cet artefact est cependant utile à la visualisation des impulsions car sur une échelle de plusieurs millisecondes, il est impossible d'observer à l'écran un peigne de pics résolus de quelques nanosecondes.

Par ailleurs, l'allure inégale de la courbe s'explique par l'absence de synchronisation entre le faisceau de pompe et le passage des gouttes. La fréquence de répétition du laser Nd:YAG est de 5kHz, soit une période de 0.2ms. La fréquence du train de gouttes est de 1.28kHz soit un temps de passage d'une goutte dans la cavité strictement inférieur à 0.79ms. Une goutte ne peut recevoir au maximum que 4 impulsions. Compte tenu des fluctuations en taille et en débit et de l'absence de synchronisation, le nombre d'impulsions par goutte peut changer ce qui se traduit par de fortes variations du signal.

Dans la dernière expérience, deux solutions de glycol sont préparées avec des colorants différents. L'une contient de la rhodamine 6G à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et l'autre de la sulforhodamine 640 à $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. En ajustant les débits d'huile et de glycol, les générateurs de gouttes permettent d'obtenir des alternances stables 1:1 (une goutte de Rh6G / une goutte de Su640) ou 1:2 (une goutte de Rh6G / deux gouttes de Su640). D'autres combinaisons sont possibles mais l'instabilité hydrodynamique du système perturbe les séquences.

La Figure 6.8(a) rend compte d'une émission bicouleur du laser microfluidique pour une alternance 1:1. Le spectre en sortie oscille entre une raie à 567nm et une autre à 625nm, correspondant respectivement aux gouttes de Rh6G et Su640. Ceci met en évidence la possibilité de commuter d'une longueur d'onde à une autre par le biais d'un écoulement segmenté, digitalisé. La Figure 6.8(b) donne les intensités intégrées sur le domaine 550-580nm pour les gouttes de Rh6G (courbe bleue) ou sur le domaine 605-635nm pour les gouttes de Su640 (courbe rouge) en fonction du temps et l'on retrouve l'alternance 1:1 tandis que la Figure 6.8(c) suit les mêmes paramètres pour une alternance 1:2.

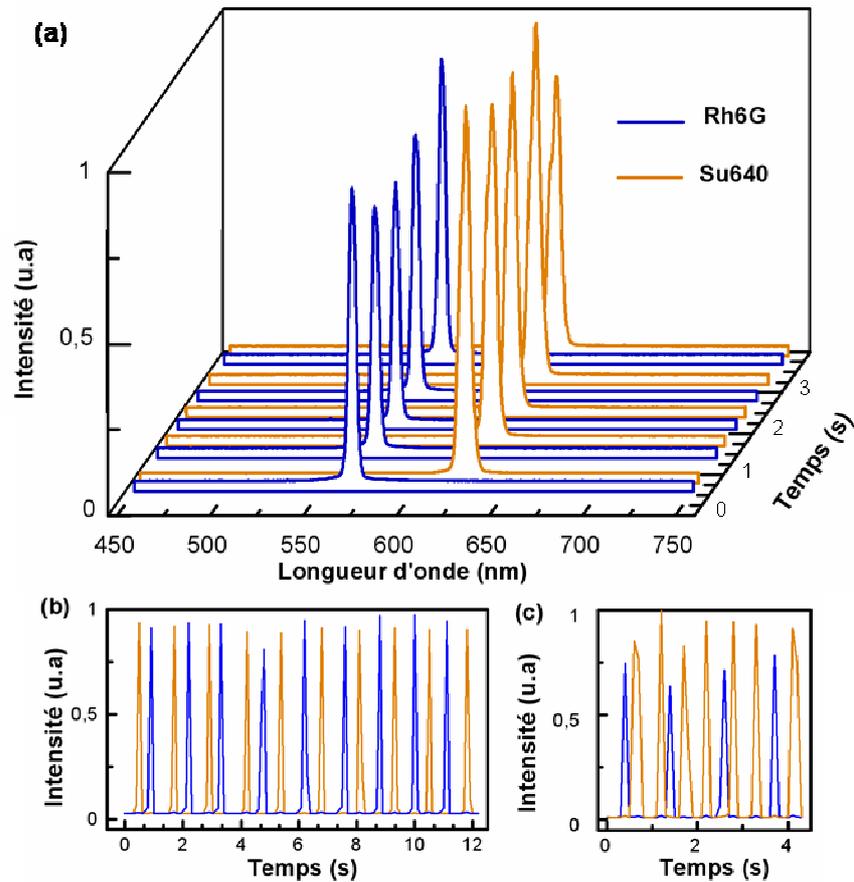


Figure 6.8 Commutation d'une émission à 567nm à une émission à 625nm : (a) spectres dans le temps pour le passage alterné de gouttes de Rh6G et Su640, (b-c) suivis des intensités, intégrées sur les plages 550nm-580nm (courbe bleue) et 605nm-635nm (courbe rouge), au cours du temps pour deux séquences d'alternances différentes.

Au cours de cette partie, nous avons donc réalisé un microlaser à colorant à gouttes avec la possibilité de commuter la longueur d'onde d'émission en moins de 1ms. La largeur de raie de ce laser est de l'ordre de 3nm, ce qui correspond à une émission multimode. Les résultats présentés ont été obtenus pour du glycol et du FC40. Parmi les autres couples aptes à produire des gouttes (Tableau 4.4), seuls le glycol et le glycérol ont donné des résultats positifs avec les huiles fluorée et carbone. Par la suite, nous nous sommes intéressés à réduire la largeur de raie en vue d'obtenir une émission monomode.

6.3 Laser à gouttes monomode

L'objectif est d'obtenir une émission monomode avec un laser à microgoutte de manière à pouvoir combiner les qualités de commutation rapide et de finesse spectrale. Il existe différentes techniques pour sélectionner un mode telles que l'insertion d'éléments

dispersifs (prismes, réseaux) dans la cavité, l'utilisation d'un filtre en dehors de la cavité ou encore en réduisant la longueur de la cavité. La dernière solution est la plus simple à mettre en œuvre dans le contexte des lasers microfluidiques, nous verrons ici comment les techniques de microfabrication permettent d'atteindre les dimensions requises.

6.3.1 Premiers essais

Dans un premier temps, nous avons fabriqué une puce en suivant le même tracé et le même procédé que celui utilisé pour la cavité multimode. Les fibres optiques ont été introduites dans le canal et rapprochées à une distance de $46\mu\text{m}$. La Figure 6.9 montre les résultats de l'expérience pour des gouttes de glycol contenant de la Rh6G à $5.10^{-3}\text{mol.L}^{-1}$ dans un mélange d'huile FC40 avec son tensioactif.

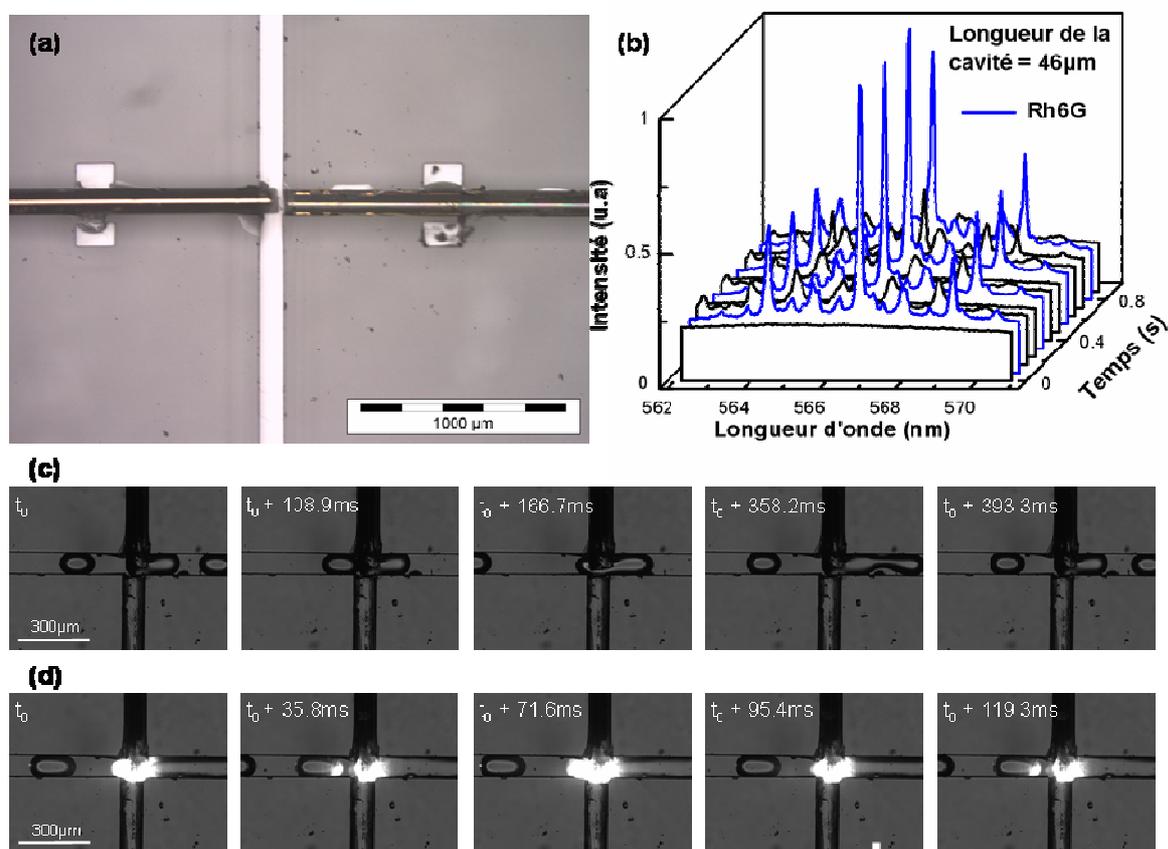


Figure 6.9 (a) Photographie de la cavité laser, (b) spectre d'émission quasi-monomode et (c-d) séquences d'images suivant le passage d'une goutte dans la cavité sans et en présence du faisceau de pompe.

La Figure 6.9(a) est une photographie des fibres métallisées insérées dans le bloc de PDMS. Elle montre clairement la taille de la cavité par rapport au reste du canal. La Figure 6.9(b) rapporte les spectres d'émission du laser dans le temps. A chaque passage de goutte,

on observe un mode principal à 566.7nm encadré de deux modes secondaires à 564.3nm et 569.2nm (rapport des intensités 2.8). La présence de ces pics secondaires est due à la taille de la cavité encore trop longue. Cependant avant même de réduire encore la distance entre les deux miroirs, il est utile de noter les limitations d'une telle configuration. Les fibres obstruent à 70% le canal, ce qui a pour effet de scinder les gouttes, une partie continuant son chemin plus en aval tandis que l'autre est retenue au niveau de la fibre (Figure 6.9(c)) ce qui provoque de la fluorescence en continu au niveau de la cavité (Figure 6.9(d)). Cette cassure de la goutte pose un problème de contamination pour les tests ultérieurs à plusieurs colorants.

La Figure 6.10 présente un nouveau schéma avec un étranglement local du canal pour un écoulement sans accroc. Un test préliminaire a été réalisé sans les fibres optiques. Les photographies 6.10(a-b) présentent le moule en résine SU8 au niveau de l'amincissement (passage de 125 μ m à 20 μ m) et un agrandissement du segment de 20 μ m de large (pour une épaisseur de 90 μ m). La photographie 6.10(c) montre la circulation en phase continue d'une solution de glycol avec de la Su640 alors que la séquence 6.10(d) filme le passage d'une goutte à travers l'amincissement. On constate ainsi que la microfabrication du moule est nette (ratio largeur:hauteur \sim 1:5), le canal en PDMS ne se déforme pas et les gouttes conservent leur intégrité lorsqu'elles franchissent l'étranglement.

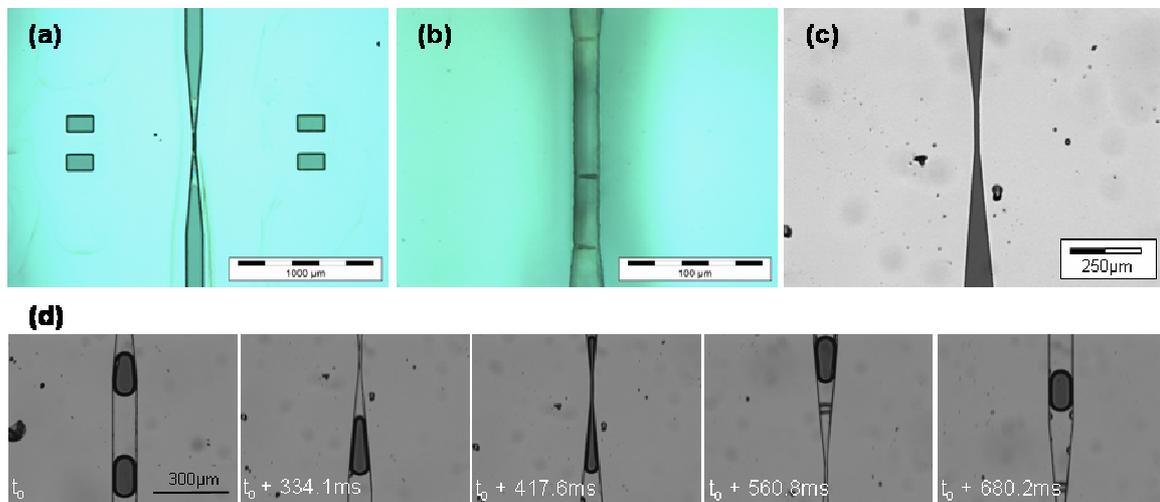


Figure 6.10 (a-b) Microphotographies du moule avec l'étranglement et zoom sur la section amincie, (c) photographie du dispositif avec circulation d'une solution de Su640 en phase continue, (d) séquence d'images montrant le passage d'une goutte dans l'étranglement.

Ensuite, la même configuration a été reproduite avec l'intégration des fibres optiques. La Figure 6.11 rend compte des résultats de microfabrication et des tests de circulation des gouttes et met en évidence les nombreux problèmes rencontrés au niveau de : i) la taille de la cavité, ii) l'accumulation de débris, iii) l'éclatement des gouttes et la contamination de la cavité.

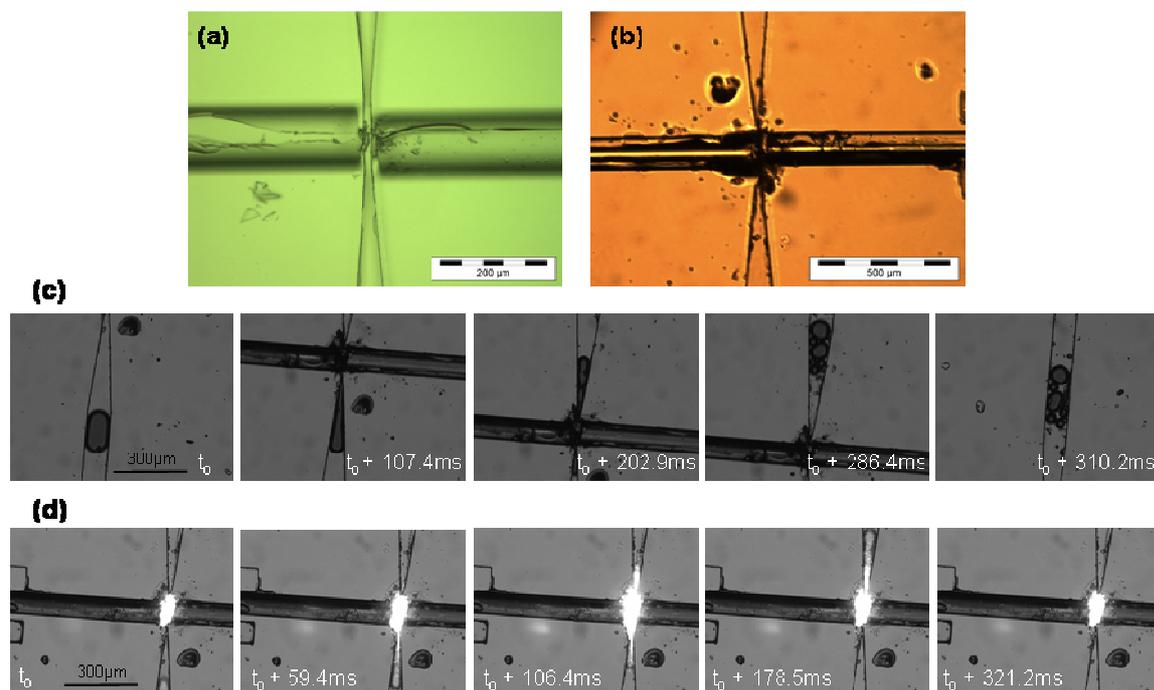


Figure 6.11 (a) Photographie de l'épaisseur en PDMS après démoulage et après avoir retiré les fibres, (b) photographie du bloc de PDMS après insertion des fibres métallisées, (c-d) séquences d'images traçant le passage d'une goutte sans et en présence du faisceau de pompe.

Tout d'abord, la longueur de la cavité, déterminée par l'espacement entre les deux fibres, est trop grande pour permettre une émission monomode. La photographie 6.11(a) montre la couche de PDMS réticulée. Les fibres sacrificielles ont été retirées et les emplacements sont laissés vacants. La distance inter-fibre potentielle reste cependant clairement visible, elle est de l'ordre de $35\mu\text{m}$. Les fibres sacrificielles placées initialement de part et d'autre du moule en résine de manière à définir une cavité de $20\mu\text{m}$ ont bougé durant le moulage. En effet, avant que le PDMS n'ait réticulé, une fine épaisseur de polymère s'introduit par capillarité entre l'extrémité de la fibre sacrificielle et le flanc du moule. L'épaisseur de cette membrane peut être évaluée à $7\mu\text{m}$. La présence de cette membrane est donc critique pour le dimensionnement de la cavité laser.

Le second problème réside dans la présence des débris au niveau de l'étranglement (photographie 6.11(b)). Ces débris sont créés lors de l'insertion des fibres métallisées, placées aussi près que possible du canal. Ils pourraient boucher entièrement le canal et empêcher ainsi l'écoulement.

Le troisième point délicat est la circulation accidentée des gouttes lorsqu'elles franchissent la cavité. Les séquences 6.11(c-d) filment le passage de gouttes dans la cavité sans et en présence du faisceau de pompe. Il apparaît que la circulation de colorant est possible malgré la présence des débris, mais l'obstruction est telle que la goutte est éclatée

en plusieurs parties (seq.(c) images $t_0 + 286.4\text{ms}$ et $t_0 + 310.2\text{ms}$). Par ailleurs, les images de fluorescence (séq. (d)) montrent que du colorant stagne au niveau de la cavité puisqu'une tache lumineuse persiste entre deux passages de gouttes (images t_0 et $t_0 + 321.2\text{ms}$). L'altération de la goutte lors de son passage dans la cavité est un problème à résoudre car elle implique une contamination de la cavité.

L'intégration des fibres optiques métallisées présente de multiples difficultés. La présence de fines membranes en PDMS entre les fibres et le canal est critique. En tenant compte de leur épaisseur et en réduisant la largeur du canal microfluidique à $5\mu\text{m}$, le chemin optique dans la cavité serait de $27\mu\text{m}$, ce qui est encore trop grand. Diminuer plus avant la largeur du canal a peu de sens car, au-delà des défis technologiques, il ne faut pas oublier les problèmes posés par les débris et la stagnation du colorant au niveau de la cavité.

La Figure 6.12 présente un changement de procédé en vue d'éliminer les problèmes liés aux membranes de PDMS tout en conservant une faible longueur de cavité.

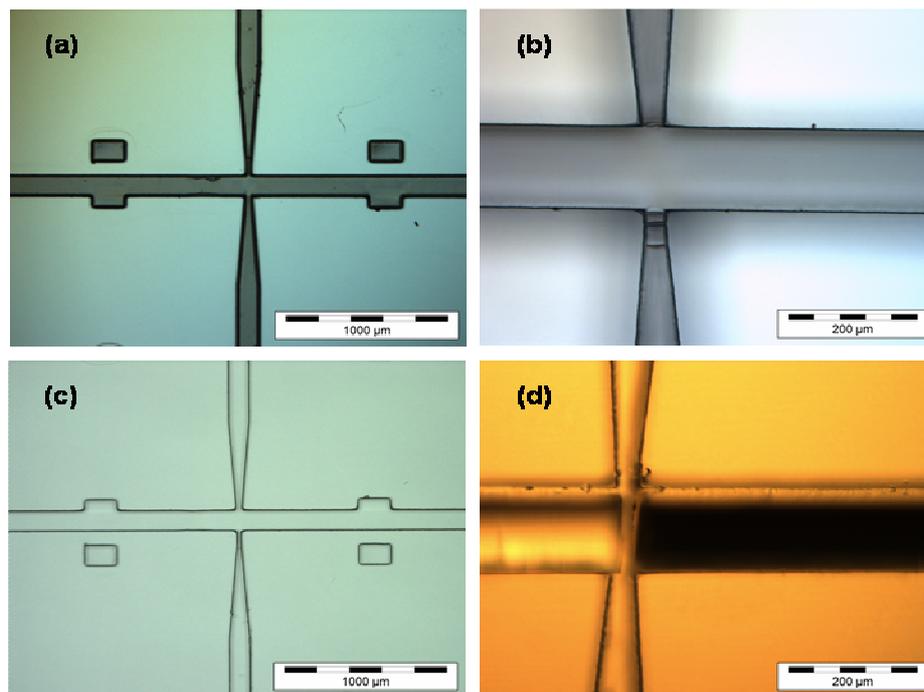


Figure 6.12 Photographies du moule en résine SU8 (a-b), du moulage en PDMS (c) et de la cavité optique avant l'étape de collage (d).

Les emplacements des fibres sont directement moulés dans la résine. Sur la photographie 6.12(a), on peut voir que l'espace prévu initialement pour les fibres sacrificielles est remplacé par un ruban en résine. La photographie 6.12(b) montre un agrandissement du moule au niveau de la cavité, les emplacements pour le canal en position verticale et celui des fibres à l'horizontale. Après moulage, l'épaisseur en PDMS ne

présente plus de fine membrane au niveau de l'étranglement, ce qui élimine les débris (photographie 6.12(c)) mais implique que le canal soit ouvert sur les côtés. Enfin, sur la photographie 6.12(d), les fibres métallisées sont positionnées dans la couche de PDMS, définissant une cavité de 20 μ m.

Un traitement par adsorption d'alcane thiol sur l'or a été effectué pour rendre les miroirs hydrophobes. Une solution d'éthanol absolu qui contient du 1-octanethiol à la concentration 0.001mol/L, est injectée dans les canaux pendant 6h à 3 μ L.min⁻¹, puis le dispositif est rincé avec de l'éthanol pur. Les séquences de photographies 6.13(a-b) montrent l'effet du traitement. Dans la séquence (a), lorsqu'une goutte passe, elle mouille l'or et une partie reste au niveau des miroirs. Dans la séquence (b), au contraire, la goutte passe sans mouiller les fibres (les dioptries latéraux sont visibles) et rien ne subsiste après. Le traitement hydrophobe est important pour éviter toute contamination d'une goutte à l'autre mais aussi pour l'obtention de l'effet laser lui-même. Des tests optiques avec la cavité sans traitement rapportent une forte fluorescence avec l'apparition d'un pic très faible en intensité. La présence résiduelle de glycol entre les deux fibres est donc préjudiciable, une partie du colorant photoblanchit et nuit à l'efficacité du milieu à gain, d'où une élévation du seuil laser.

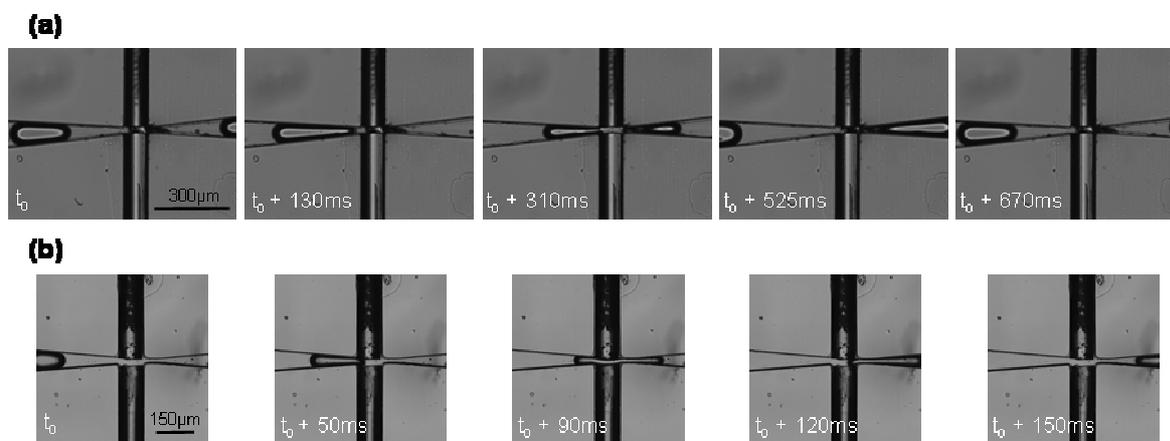


Figure 6.13 Photographies illustrant le passage d'une goutte dans la cavité avant (a) et après (b) traitement hydrophobe.

Une évolution du procédé de microfabrication a été nécessaire pour réaliser une cavité Fabry-Perot compatible avec une émission monomode et avec un écoulement sans heurt des gouttes. Un rétrécissement du canal microfluidique, le remplacement des fibres sacrificielles par un ruban de résine et un traitement hydrophobe constituent les trois principaux changements apportés. Nous allons maintenant rapporter les caractérisations optiques du laser.

6.3.2 Emission monomode

Dans un premier temps, l'émission monomode a été vérifiée en phase continue (Figure 6.14). Une solution de glycol contenant de la Rh6G à 10^{-3}mol.L^{-1} est injectée à $3\mu\text{L}/\text{min}$. La longueur d'onde d'émission est 567.32nm avec une largeur de raie à mi-hauteur inférieure à 0.12nm . La largeur de raie est due à la résolution du spectromètre Ocean Optics HR2000+. L'émission monomode est stable dans le temps, elle a été suivie sur une période de 20min.

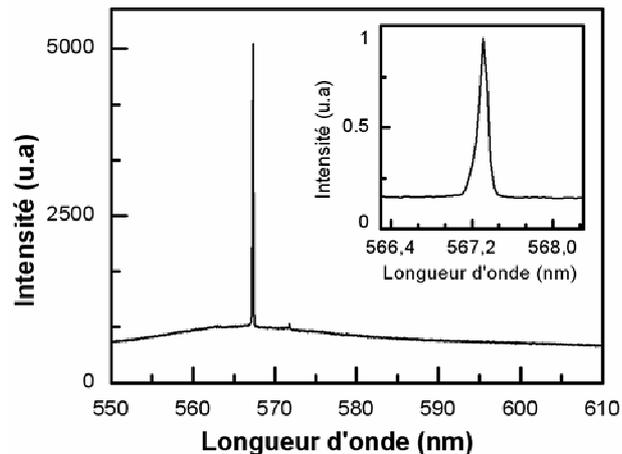


Figure 6.14 Spectre d'émission du laser en flux continu (en insert, agrandissement du spectre).

La cavité est ensuite alimentée avec un train de gouttes de la même solution de colorant dans de l'huile FC40. Le débit d'huile est de 80nL.s^{-1} et celui du colorant est de 40nL.s^{-1} . La Figure 6.15 donne le spectre d'émission du laser. Le pic en intensité est centré sur 565.04nm et sa largeur de raie reste indéterminée (insert (a)). L'insert (b) présente la puissance du laser microfluidique en fonction de la puissance du laser de pompe. La courbe montre un effet de seuil autour d'une densité d'énergie de $1.5\mu\text{J}/\text{impulsion}$ (puissance seuil : 10mW ; fréquence du laser : 6.6kHz). La production de gouttes a été poussée jusqu'au kiloHerz engendrant des trains d'impulsions à la même fréquence.

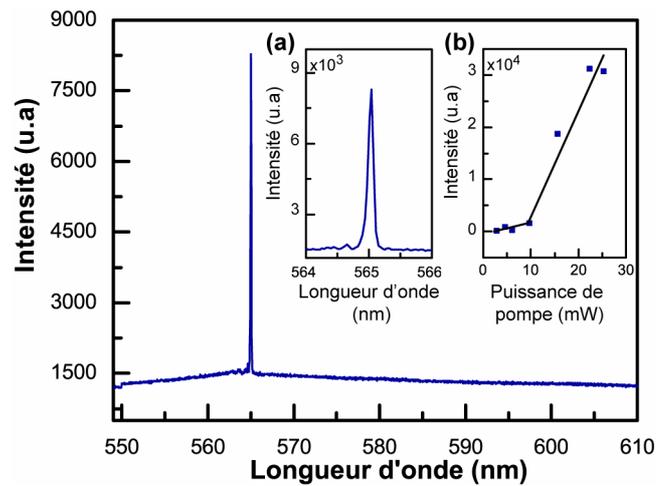


Figure 6.15 Spectre d'émission du laser à microgouttes, insert (a) agrandissement du spectre autour du pic d'émission, insert (b) courbe donnant la puissance émise en fonction de la puissance de pompe.

Le fonctionnement du microlaser à plusieurs longueurs d'onde est rapporté sur la Figure 6.16. De la rhodamine B (RhB) est dissoute dans du glycol à la concentration de $5.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Elle est injectée dans le dispositif en parallèle avec la solution de Rh6G. Des alternances de gouttes de Rh6G et de RhB sont ainsi créées engendrant une commutation de l'émission laser de 565.04nm à 586.38nm (Figure 6.16(a)). Les deux émissions sont monomodes et de largeur de raie non résolue (Figure 6.16(b)).

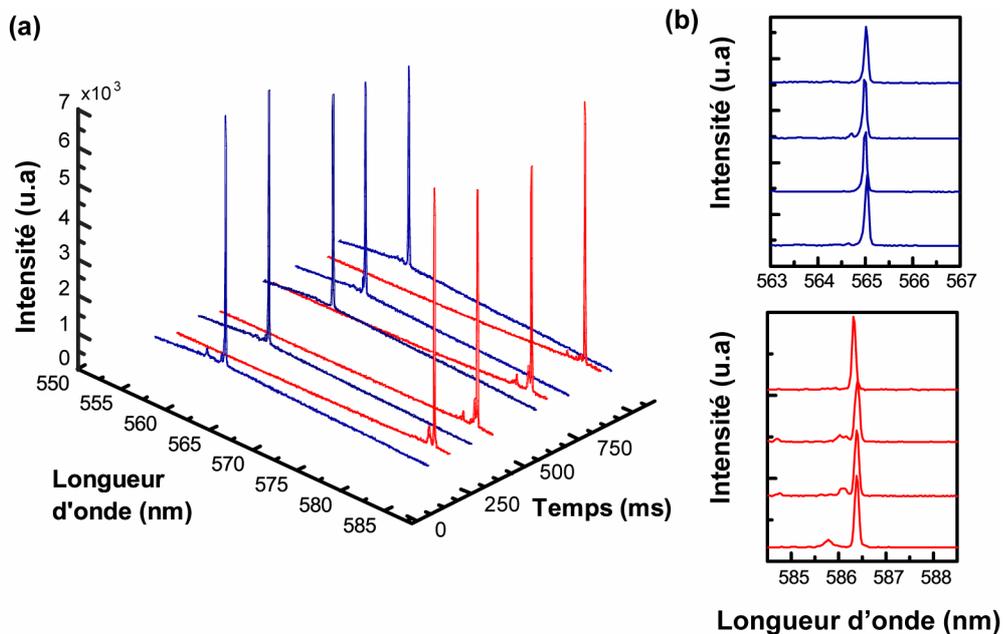


Figure 6.16 Spectres du laser à microgouttes dans le temps.

6.4 Discussion

6.4.1 Positionnement du laser à gouttes en cavité Fabry-Perot par rapport à l'état de l'art

Nous allons comparer les capacités du laser à gouttes en cavité Fabry-Perot par rapport aux autres lasers et en particulier aux réalisations les plus récentes (celles démontrées entre septembre 2007 et septembre 2010).

Durant le déroulement de ma thèse, de nouvelles avancées ont été faites sur les microlasers à colorant. Le Tableau 6.1 reprend leurs principales caractéristiques optiques. Lei *et al* ont montré un système permettant de moduler l'intensité d'un laser microfluidique par un écoulement à flux focalisé [Lei 09]. Song *et al* ont réalisé des systèmes DFB, qui présentent un très faible seuil [Song 09 Appl. Phys. Lett. #051117] ou encore une nouvelle géométrie en cercles concentriques [Song 09 Appl. Phys. Lett. #161110]. Dans cette dernière réalisation, il montre la possibilité d'accorder la longueur d'onde sur 12nm en utilisant différentes cavités et en changeant l'indice de réfraction de la solution de colorant. Le temps de commutation repose donc sur le temps de renouvellement des liquides, c'est pourquoi on peut l'estimer à quelques secondes. Récemment, Song *et al* ont présenté une cavité plan-plan dans laquelle est intégré un filtre Fabry-Perot ajustable [Song 10]. Cela permet ainsi de sélectionner continûment la longueur d'onde en sortie sur une plage de 14nm. Les auteurs soulignent la rapidité de commutation de ce système sans toutefois la chiffrer. On peut l'estimer à une dizaine de millisecondes, l'équivalent pour régler la largeur de l'étalon, mais il faudrait aussi s'assurer de la stabilité. Enfin, Tang *et al* ont montré un laser multimode capable de commuter à 3.6kHz [Tang 09].

	Emission/largeur de raie	Commutation Hz	Accordabilité nm	Seuil $\mu\text{J/pulse}$
[Lei 09]	multimode/4nm	-	-	-
[Song 09a]	monomode/0.2nm	-	-	0.078
[Song 09b]	monomode/0.2nm	~1*	12	9.5
[Song 10]	multimode/3nm	~10-100*	14	1.6
[Tang 09]	multimode/10nm	3600	-	1
Laser à goutte en cavité Fabry-Perot	multimode/3.6nm	1280	-	1.5
	monomode/0.12nm	1280	-	1.5

* indique une estimation

Tableau 6.1 Principales caractéristiques optiques des lasers microfluidiques réalisés entre septembre 2007 et septembre 2010

Au regard des réalisations actuelles, le laser à microgouttes que nous proposons est performant tant sur le plan de la finesse spectrale que celui de la vitesse de commutation. Il ne détient pas le record en fréquence de commutation mais il est certain de pouvoir l'égaliser

puisque ce dernier a été établi grâce à des gouttes. Par ailleurs, nous avons démontré le fonctionnement en émission monomode de finesse inférieure à 0.12nm et c'est le seul système actuel qui présente à la fois une émission monomode et un temps de commutation de l'ordre de la milliseconde.

Nous avons démontré une émission à des longueurs d'onde discrètes. Des améliorations sont à apporter pour créer un système accordable continûment sur plusieurs dizaines de nanomètres. Deux changements au schéma d'origine permettraient d'y arriver. Tout d'abord, des « entrées en trident » [Song 03 J. Am. Chem. Soc.] pourraient être substituées aux simples jonctions en T. Ceci permettrait d'accorder la longueur d'onde en réglant simultanément l'indice de réfraction du solvant et la concentration de colorant. Ensuite, il faudrait ajouter un mélangeur plus en aval pour homogénéiser le contenu de la goutte. Avec les bons paramètres de conception du mélangeur, il est possible de réaliser le mélange en des temps sub-millisecondes [Song 03 Appl. Phys. Lett.].

Le concept de laser à gouttes utilisant une cavité externe n'est pas limité à la technologie des fibres-miroirs. Elle peut être implémentée pour des cavités en anneau, des cavités linéaires à émission horizontale ou même verticale. Rien ne s'oppose à l'utilisation des cavités dites Distributed Feed Back (DFB) tant que la structure en réseau se situe à l'extérieur du canal [Peroz 06] mais dans le cas contraire la structure constitue alors un obstacle à l'écoulement de la goutte. [Balslev 05] présente un canal principal qui se scinde en plusieurs canaux secondaires définissant un réseau de $17.8/26.1\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ (largeur canal/largeur mur en polymère \times hauteur) et [Gersborg 07] un réseau de $0.3/0.3\mu\text{m} \times 0.3\mu\text{m}$. Il est difficile d'estimer le comportement d'une goutte face à cette structure : sera-t-elle stoppée ou bien sera-t-elle divisée ? Si elle se divise, le fera-t-elle de manière uniforme pour l'ensemble des canaux secondaires ? Li *et al* définissent un réseau dans le sens de l'écoulement par un système de piliers [Li 06]. Là encore la stabilité de la goutte est compromise car il s'agit d'une technique déjà utilisée pour la division des gouttes [Link 04]. La structure DFB dans le canal perturberait l'écoulement de la goutte, ce qui engendrerait des inhomogénéités d'indice conduisant à une forte instabilité de la longueur d'onde voire à l'arrêt de l'effet laser.

De futurs développements sont envisageables pour passer au stade du prototype et mener des expériences avec ce microlaser. Le premier permettrait le contrôle de la longueur d'onde par l'opérateur (Figure 6.17).

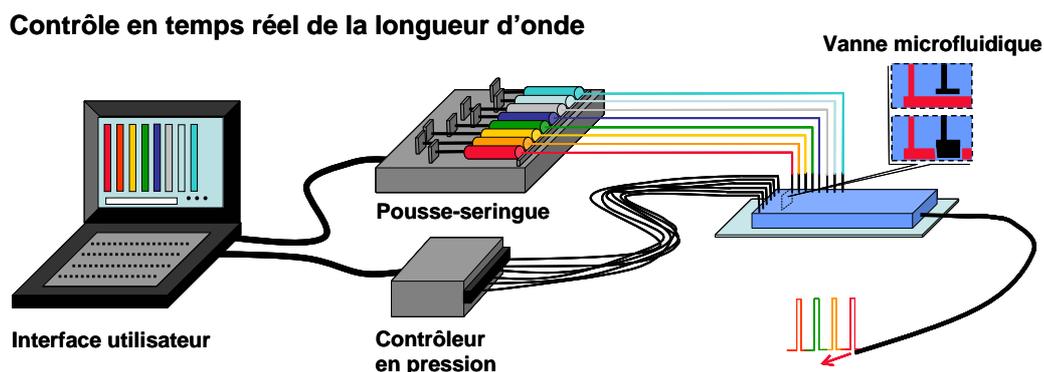


Figure 6.17 Utilisation future du microlaser à gouttes offrant une large bande d'émission avec contrôle en temps réel de la longueur d'onde par l'emploi de vannes microfluidiques.

Dans le cas des générateurs passifs de gouttes, la production est déterminée par les débits appliqués ce qui limite à la fois le temps de réponse et les combinaisons possibles. L'utilisation de systèmes actifs est donc nécessaire. Parmi les différentes techniques possibles [Murshed 09, Hsiung 06, Galas 09], celle associant les vannes microfluidiques est attrayante en raison de la simplicité de la technologie et de la rapidité du temps de réponse. Le système final aboutirait à un microlaser de longueur d'onde ajustable en temps réel.

Une alternative consisterait à utiliser des capillaires pré-chargés (appelés chargeurs [Zheng 03, Zheng 05, Chen 06]) en combinaison avec le microlaser (Figure 6.18).

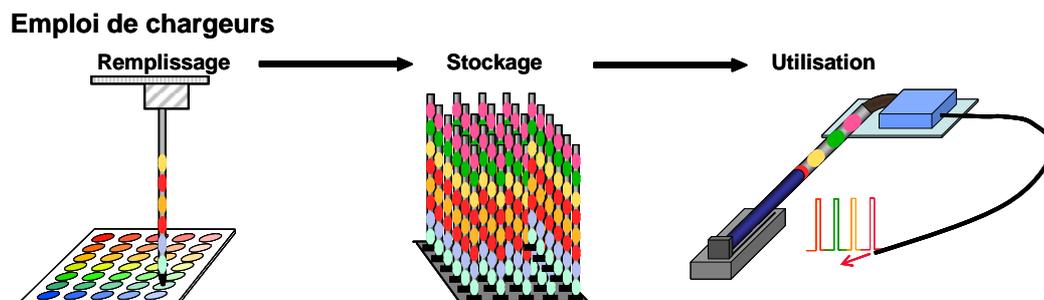


Figure 6.18 Utilisation future du microlaser à gouttes offrant une large bande d'émission avec l'emploi de chargeurs qui facilitent le mode opératoire.

Des chargeurs ont en effet déjà été appliqués avec succès dans d'autres applications en microfluidiques (par exemple, dans l'étude des conditions de cristallisation de protéines [Li 10]). Le principe est simple : une batterie de microgouttes peut être injectée dans un capillaire, et celui-ci peut alors être débranché en vue d'une utilisation ultérieure avec un autre dispositif microfluidique. On peut ainsi imaginer remplir des capillaires en suivant des séquences précises de colorants. Ces tubes peuvent ensuite être vidés dans le dispositif du microlaser à colorant, la longueur d'onde dans le temps suit ainsi la séquence prédéfinie

du chargeur. Le système n'est plus accordable en temps réel mais il est tout de même possible de créer des séquences à souhait (Figure 6.18). L'utilisation des chargeurs constitue un moyen d'exporter la technologie en dehors des sphères classiques des groupes de recherche en microfluidique. L'équipement coûteux et encombrant des pousse-seringue et contrôleurs en pression n'est plus nécessaire pour l'utilisation du microlaser à gouttes. La production des chargeurs peut être faite dans un autre laboratoire disposant de ces appareils. Leur fabrication est rapide, il est possible de diviser un chargeur initial en plusieurs clones [Adamson 06]. Les chargeurs peuvent être stockés plusieurs mois sans craindre l'évaporation des solvants, il est envisageable de constituer ainsi une banque de chargeurs adaptés à différentes analyses. Leur utilisation enfin est simple puisque les gouttes sont déjà formées et stockées.

6.4.2 Applications

Domaine couvert

Le potentiel au niveau des applications en microfluidique réside dans la capacité à manipuler de faibles quantités de volume. La chimie, la biochimie et la biologie surtout sont les principaux domaines concernés (voir partie 1.2).

Les matériaux utilisés dans ce travail sont résistants dans une gamme de température de 0 à 100°C pour des conditions de pression normale. Ils permettent donc la mise en œuvre de bon nombre de procédés dans les conditions usuelles de température et de pression. L'apparition de nouveaux matériaux (NOA, Northern Optival Adhesive) permet si besoin de travailler en marge de ces limites.

Par ailleurs, le PDMS, le verre et l'huile fluorée sont biocompatibles. Ils sont déjà employés dans des expériences impliquant des cellules vivantes.

Trois techniques possibles

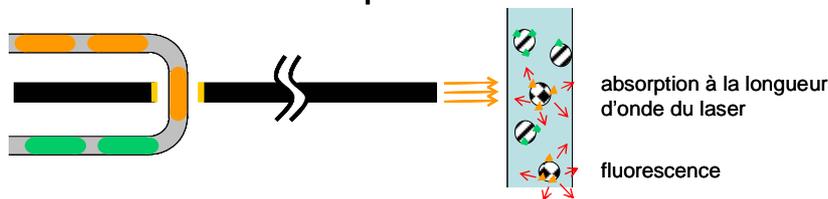
Le laser à microgouttes peut servir comme source lumineuse pour exciter des fluorophores, comme source accordable pour sonder une cavité résonante ou encore pour des mesures de pertes en intracavité laser (Figure 6.19).

Tout d'abord, les fluorophores sont des marqueurs fluorescents que l'on peut fonctionnaliser pour les accrocher sélectivement à une cible. Leur emploi fait partie des techniques classiques utilisées en biologie. Le laser à goutte permettrait d'exciter sélectivement différents fluorophores (Figure 6.19(a)).

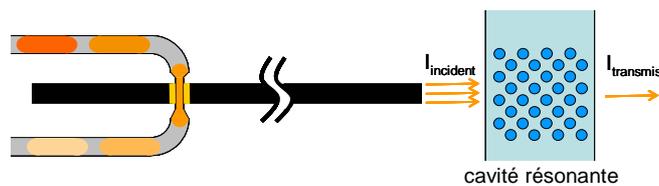
Dans le domaine de la biodétection, une méthode optique très sensible est basée sur les structures résonantes (passives). Les fréquences de résonances dépendent de l'indice optique du milieu. En fonctionnalisant ces structures, il est possible de capturer sélectivement des molécules cibles. L'indice de réfraction moyen s'en trouve modifié ce qui engendre un décalage des fréquences de résonances. Le laser à goutte permettrait de sonder ces cavités en accordant la longueur d'onde (Figure 6.19(b)).

En dernier lieu, il est possible de faire des mesures d'absorption en intracavité. La méthode repose sur des effets non-linéaires mettant en jeu l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption de l'analyte. Ceux-ci vont créer une perturbation en intensité et en fréquence de l'émission laser. Nous avons montré la possibilité d'effectuer des mesures de pertes sur des gouttes. La possibilité d'encapsuler un élément directement dans une goutte de colorant est limitante pour des raisons de toxicité du colorant et de l'exposition au faisceau de pompe. L'insertion d'un second canal résout ces problèmes. Les mesures reportées en section 6.1 ont été faites à longueur d'onde fixe. Le laser à microgouttes permettrait d'adapter la longueur d'onde au type d'échantillon ou de balayer le spectre d'absorption, ce qui serait particulièrement utile pour la cytométrie en flux (Figure 6.19(c)).

(a) Source d'excitation de fluorophores



(b) Sonde pour une cavité résonante



(c) Absorption en intracavité

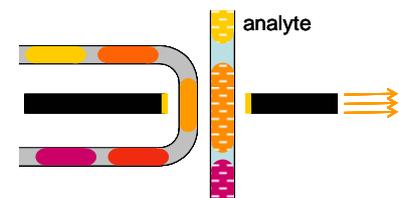


Figure 6.19 Schéma représentant trois techniques de détection possible avec le microlaser à gouttes.

6.5 Conclusion

Nous avons démontré dans ce chapitre plusieurs combinaisons originales de microgouttes et de lasers à cavité Fabry-Perot.

La première configuration mêlant microgouttes et cavité Fabry-Perot a été réalisée pour faire des mesures d'absorption sur des gouttes en intracavité laser. Les gouttes sont passives, le colorant circule en phase continue dans un canal adjacent. On exploite un atout de la technologie laser à fibres qui permet d'insérer dans la cavité, en plus du canal de colorant, un second canal dans lequel circule l'échantillon. Nous avons démontré la continuité de l'effet laser lorsque des gouttes d'eau traversent la cavité. Ces résultats sont publiés dans le journal *Microelectronic Engineering* [Aubry 09].

Dans les configurations suivantes, les gouttes sont les vecteurs du milieu amplificateur. Lorsqu'elles traversent le faisceau de pompe, une émission laser est émise à la longueur d'onde correspondant au colorant encapsulé dans la goutte. Ceci constitue un moyen efficace pour commuter la longueur d'onde du laser, le système a été démontré pour des

fréquences supérieures au kHz. Ce type de laser est également compatible avec une émission monomode, il est d'ailleurs le seul actuellement à pouvoir combiner ces deux caractéristiques. Les résultats sur le laser à microgouttes sont publiés dans la revue Applied Physics Letter [Aubry 11 Appl. Phys. Lett.].

Ces réalisations de lasers à microgouttes et d'absorption en intracavité ouvrent des possibilités, d'une part sur l'obtention d'une source cohérente, intégrée et accordable sur plusieurs dizaines voire centaines de nanomètres, et d'autre part sur l'analyse multilongueur d'onde en cytométrie en flux sur puce microfluidique.

CONCLUSION **G**ENERALE

L'objectif de ce travail était de concevoir et d'étudier des résonateurs optiques à l'état liquide en microfluidique digitale. A cette fin, nous avons fabriqué des systèmes microfluidiques dans le but de produire des cavités résonantes sur puce, puis nous avons étudié la génération des cavités optiques en flux dans des microcanaux avant de les appliquer aux sources lasers microfluidiques.

Les microgouttes forment des résonateurs optiques remarquables. Une surface lisse à l'angström près leur assure des facteurs de qualité très élevés, ce qui en fait des objets propices à l'étude de phénomènes optiques non linéaires, tel l'effet laser, et leur confère un potentiel certain en tant qu'amplificateur de signal pour la spectroscopie. La microfluidique, qui admet de grandes perspectives en biochimie, apporte des techniques de manipulation des microgouttes inégalées, où l'on peut reproduire toutes les fonctions désirées : génération au kHz, encapsulation, fusion, division, stockage, aiguillage, transport... Ces microgouttes constituent de vrais microréacteurs en circulation qui permettent de traiter des volumes du picolitre au nanolitre. Transformer ces microgouttes en des cavités résonantes crée des outils d'analyse optique innovants, qui pourront être par la suite mis au profit des laboratoires sur puce.

Afin que ces microgouttes puissent former des cavités capables de piéger la lumière, leur indice optique doit être supérieur à celui du milieu environnant et la cavité doit avoir une forme circulaire. A partir de ces deux préceptes, nous avons examiné les techniques disponibles en microfluidique digitale. Les systèmes passifs de production, basés sur l'ajustement des débits et la géométrie d'une intersection, sont simples et efficaces pour générer un train de gouttes. En s'imposant de travailler avec des milieux aqueux ou des solvants organiques pour les molécules de colorant, en prévision d'applications respectivement biologiques ou lasers, le choix du liquide de confinement est finalement restreint aux huiles. Parmi les trois familles d'huile – silicones, alcanes et fluorées – les huiles fluorées sont celles qui présentent l'indice de réfraction le plus faible, et peuvent ainsi servir de milieu de confinement universel pour les autres liquides.

A partir de ce jeu de matériaux, nous avons alors étudié la génération de microgouttes. Après avoir souligné, expérimentalement, l'intérêt des tensioactifs ou des traitements de surfaces, et avoir dressé les diagrammes de phases pour plusieurs couples solvant/huile dans diverses géométries de canaux, il apparaît que l'huile fluorée FC40 remplit la fonction recherchée en combinaison avec l'eau, le glycérol et l'éthylène glycol. Pour assurer une forme sphérique à la goutte, une manière efficace est d'adapter la géométrie des canaux, ce qui est facile à réaliser et autorise de plus un meilleur contrôle de la taille des résonateurs.

Cette première étape validée, nous nous sommes alors tournés vers la mise au point de sources lasers à gouttes sur puce. Avec des solutions de colorant, les gouttes se

transforment en cavité laser. L'observation des spectres d'émission met en valeur des jeux de peignes de longueurs d'onde entrelacés, correspondant à des modes de galerie de différents ordres. Par analogie avec une cavité linéaire, en raison des mêmes effets de « spatial hole burning », plusieurs modes angulaires et radiaux dans les gouttes, équivalents des modes longitudinaux et transverses d'une cavité Fabry-Perot, génèrent simultanément des effets laser. Les intensités relatives de ces modes sont comparables, même pour ceux dont les facteurs de qualité diffèrent de plusieurs ordres de grandeur.

Pour finir, au cours de ce travail assez exploratoire en microfluidique digitale, nous avons combiné des gouttes avec des cavités résonantes Fabry-Perot et réalisés plusieurs dispositifs originaux. Nous avons démontré la possibilité de faire des mesures de pertes en intracavité laser sur des gouttes, puis réalisé des sources laser à goutte en utilisant la cavité Fabry-Perot comme résonateur. En particulier, une source laser monomode, grâce à l'approvisionnement du milieu amplificateur sous forme de goutte, permet de commuter la longueur d'onde en moins de 1ms. Dans le domaine des lasers à colorant microfluidiques, cette réalisation est actuellement le laser à émission monomode le plus rapide au monde. Il représente surtout l'intérêt de permettre aux microlasers à colorant d'accéder à tout leur potentiel en accordabilité.

L'ensemble des résultats obtenus et la diversité des dispositifs étudiés permettent d'imaginer un bel avenir pour l'association de la microfluidique digitale à l'optique. Ce travail constitue en effet une amorce dans ce domaine : les possibilités offertes par ce couplage doivent être encore approfondies.

Tout d'abord, le banc d'étude peut être amélioré avec la mise en place d'un système de synchronisation entre les gouttes, le laser d'excitation et la détection pour stabiliser le signal reçu et permettre ainsi des études comparatives entre gouttes. D'autres systèmes de production de gouttes peuvent ensuite être envisagés en prenant soin de rechercher à minimiser la polydispersion. Cela suppose de tester d'autres géométries et d'autres matériaux.

Pour continuer dans la voie des cavités optiques à l'état liquide et réaliser un système intégré, la prochaine grande étape consiste à réaliser une méthode de couplage. Des pistes ont été explorées en cours de thèse, mais un travail conséquent reste à fournir ainsi que des idées pour résoudre ce challenge. Cela ouvrirait la voie à l'analyse *in situ* de gouttes passives.

Enfin, le tensioactif est certainement un sujet d'étude à part entière. Ces molécules au comportement dual sont essentielles à la microfluidique digitale. La synthèse de tensioactifs fonctionnalisés est la clé pour transformer les gouttes en des capteurs spécifiques et ultra-sensibles, en immobilisant les cibles à proximité de la surface des gouttes, là où l'intensité des modes de galerie est la plus importante.

BIBLIOGRAPHIE

- 3M CORP 2010. 3M Novec 7500 engineered fluid ; 3M Fluoroinert electronic liquid FC-40 ; 3M Fluoroinert electronic liquid FC-70 *Product Information Data Sheet*
- ACKER, W. P., LEACH, D. H. & CHANG, R. K. 1989. Third order optical sum-frequency generation in micrometer sized liquid droplets. *Optics Letters*, 14, 402-404.
- ADAMSON, D. N., MUSTAFI, D., ZHANG, J. X. J., ZHENG, B. & ISMAGILOV, R. F. 2006. Production of arrays of chemically distinct nanolitre plugs via repeated splitting in microfluidic devices. *Lab on a Chip*, 6, 1178-1186.
- AHN, K., KERBAGE, C., HUNT, T. P., WESTERVELT, R. M., LINK, D. R. & WEITZ, D. A. 2006. Dielectrophoretic manipulation of drops for high-speed microfluidic sorting devices. *Applied Physics Letters*, 88.
- ANNA, S. L., BONTOUX, N. & STONE, H. A. 2003. Formation of dispersions using "flow focusing" in microchannels. *Applied Physics Letters*, 82, 364-366.
- ARNOLD, S., HOLLER, S., LI, J. H., SERPENGUZEL, A., AUFFERMANN, W. F. & HILL, S. C. 1995. Aerosol-particle microphotography and glare-spot absorption-spectroscopy. *Optics Letters*, 20, 773-775.
- AZZOUZ, H., ALKHAFADIJI, L., BALSLEV, S., JOHANSSON, J., MORTENSEN, N. A., NILSSON, S. & KRISTENSEN, A. 2006. Levitated droplet dye laser. *Optics Express*, 14, 4374-4379.
- BALSLEV, S. & KRISTENSEN, A. 2005. Microfluidic single-mode laser using high-order Bragg grating and antiguiding segments. *Optics Express*, 13, 344-351.
- BALSLEV, S., JORGENSEN, A. M., BILENBERG, B., MOGENSEN, K. B., SNAKENBORG, D., GESCHKE, O., KUTTER, J. P. & KRISTENSEN, A. 2006. Lab-on-a-chip with integrated optical transducers. *Lab on a Chip*, 6, 213-217.
- BAROUD, C. N., DE SAINT VINCENT, M. R. & DELVILLE, J. P. 2007. An optical toolbox for total control of droplet microfluidics. *Lab on a Chip*, 7, 1029-1033.
- BAROUD, C. N., GALLAIRE, F. & DANGLA, R. 2010. Dynamics of microfluidic droplets. *Lab on a Chip*, 10, 2032-2045.
- BERGLUND, R. N. & LUI, B. Y. H. 1973. Generation of monodisperse aerosol standards. *Environmental Sci Tech*, 7, 147-153
- BILENBERG, B., RASMUSSEN, T., BALSLEV, S. & KRISTENSEN, A. 2006. Real-time tunability of chip-based light source enabled by microfluidic mixing. *Journal of Applied Physics*, 99.

- BILLOT, L., PLECIS, A. & CHEN, Y. 2008. Multi-reflection based on chip label free molecules detection. *Microelectronic Engineering*, 85, 1269-1271.
- BISWAS, A., LATIFI, H., ARMSTRONG, R. L. & PINNICK, R. G. 1989. Time-resolved spectroscopy of laser-emission from dye-doped droplets. *Optics Letters*, 14, 214-216.
- BOEDICKER, J. Q., LI, L., KLINE, T. R. & ISMAGILOV, R. F. 2008. Detecting bacteria and determining their susceptibility to antibiotics by stochastic confinement in nanoliter droplets using plug-based microfluidics. *Lab on a Chip*, 8, 1265-1272.
- BOEDICKER, J. Q., VINCENT, M. E. & ISMAGILOV, R. F. 2009. Microfluidic Confinement of Single Cells of Bacteria in Small Volumes Initiates High-Density Behavior of Quorum Sensing and Growth and Reveals Its Variability. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48, 5908-5911.
- BOIT, H. G. (Eds), 1976. Handbuch der organischen Chemie. 4rte Auflage, 5ter Band, Springer-Verlag Berlin
- BORN, M. & WOLF, E. 1980. Principles of optics. 1980. Pergamon
- BRAGINSKY, V. B., GORODETSKY, M. L. & ILCHENKO, V. S. 1989. Quality factor and nonlinear properties of optical whispering gallery modes. *Physics Letters A*, 137, 393-397.
- BRAUN, A., KORNMESSER, C. & BEUSHAUSEN, V. 2005. Simultaneous spatial and spectral imaging of lasing droplets. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, 22, 1772-1779.
- CAI, M. & VAHALA, K. 2001. Highly efficient hybrid fiber taper coupled microsphere laser. *Optics Letters*, 26, 884-886.
- CAMPILLO, A. J., EVERSOLE, J. D. & LIN, H. B. 1991. Cavity quantum electrodynamic enhancement of stimulated emission in microdroplets. *Physical Review Letters*, 67, 437-440.
- CHANG, S. S., REX, N. B. & CHANG, R. K. 1999. Chemical lasing in pendant droplets: lasing-spectra, emission-pattern, and cavity-lifetime measurements. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 16, 1224-1235.
- CHEN, D. L. & ISMAGILOV, R. F. 2006. Microfluidic cartridges preloaded with nanoliter plugs of reagents: an alternative to 96-well plates for screening. *Current Opinion in Chemical Biology*, 10, 226-231.

- CHEN, D., DU, W. B., LIU, Y., LIU, W. S., KUZNETSOV, A., MENDEZ, F. E., PHILIPSON, L. H. & ISMAGILOV, R. F. 2008. The chemistode: A droplet-based microfluidic device for stimulation and recording with high temporal, spatial, and chemical resolution. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 16843-16848.
- CHEN, G., MAZUMDER, M. M., CHEMLA, Y. R., SERPENGUZEL, A., CHANG, R. K. & HILL, S. C. 1993. Wavelength variation of laser-emission along the entire rim of slightly deformed microdroplets. *Optics Letters*, 18, 1993-1995.
- CHENG, Y., SUGIOKA, K. & MIDORIKAWA, K. 2004. Microfluidic laser embedded in glass by three-dimensional femtosecond laser microprocessing. *Optics Letters*, 29, 2007-2009.
- CHIASERA, A., DUMEIGE, Y., FERON, P., FERRARI, M., JESTIN, Y., CONTI, G. N., PELLI, S., SORIA, S. & RIGHINI, G. C. 2010. Spherical whispering-gallery-mode microresonators. *Laser & Photonics Reviews*, 4, 457-482.
- CHRONIS, N. & LEE, L. P. 2004. Total internal reflection-based biochip utilizing a polymer-filled cavity with a micromirror sidewall. *Lab on a Chip*, 4, 125-130.
- CORDERO, M. L., BURNHAM, D. R., BAROUD, C. N. & MCGLOIN, D. 2008. Thermocapillary manipulation of droplets using holographic beam shaping: Microfluidic pin ball. *Applied Physics Letters*, 93.
- DANGLA, R., LEE, S. & BAROUD, C. 2010. Drops on rails. *Proceedings of μ TAS*, 14, 2059-2061
- DE GENNES, P. G., BROCHART-WYART, F. & QUERE, D. 2005. Gouttes, bulles, perles et ondes. *Edition Belin*
- DU, H., FUH, R. C. A., LI, J. Z., CORKAN, L. A. & LINDSEY, J. S. 1998. PhotochemCAD: A computer-aided design and research tool in photochemistry. *Photochemistry and Photobiology*, 68, 141-142.
- DUARTE, F. J. 1995. Tunable Laser Handbook. *Academic Press*
- EVERSOLE, J. D., LIN, H. B., HUSTON, A. L. & CAMPILLO, A. J. 1990. Spherical-cavity-mode assignments of optical resonances in microdroplets using elastic-scattering. *Journal of the Optical Society of America a-Optics Image Science and Vision*, 7, 2159-2168.
- EVERSOLE, J. D., LIN, H. B. & CAMPILLO, A. J. 1992. Cavity-mode identification of fluorescence and lasing dye-doped microdroplets. *Applied Optics*, 31, 1982-1991.
- EXCITON 2010 <http://www.exciton.com/pdfs/Sirah%20Laser.pdf>

- FAIR, R. B. 2007. Digital microfluidics: is a true lab-on-a-chip possible? *Microfluidics and Nanofluidics*, 3, 245-281.
- FATTACCIOLI, J., BAUDRY, J., HENRY, N., BROCHARD-WYART, F. & BIBETTE, J. 2008. Specific wetting probed with biomimetic emulsion droplets. *Soft Matter*, 4, 2434-2440.
- FOUILLET, Y., JARY, D., CHABROL, C., CLAUSTRE, P. & PEPONNET, C. 2008. Digital microfluidic design and optimization of classic and new fluidic functions for lab on a chip systems. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4, 159-165.
- GALAS, J. C., TORRES, J., BELOTTI, M., KOU, Q. & CHEN, Y. 2005. Microfluidic tunable dye laser with integrated mixer and ring resonator. *Applied Physics Letters*, 86.
- GALAS, J. C., PEROZ, C., KOU, Q. & CHEN, Y. 2006. Microfluidic dye laser intracavity absorption. *Applied Physics Letters*, 89.
- GALAS, J. C. 2006. Réalisation de lasers microfluidiques à colorant et application à la détection intracavité. *Thèse de Doctorat*
- GALAS, J. C., BARTOLO, D. & STUDER, V. 2009. Active connectors for microfluidic drops on demand. *New Journal of Physics*, 11.
- GERSBORG-HANSEN, M., BALSLEV, S., MORTENSEN, N. A. & KRISTENSEN, A. 2005. A coupled cavity micro-fluidic dye ring laser. *Microelectronic Engineering*, 78-79, 185-189.
- GERSBORG-HANSEN, M. & KRISTENSEN, A. 2006. Optofluidic third order distributed feedback dye laser. *Applied Physics Letters*, 89.
- GERSBORG-HANSEN, M., BALSLEV, S., MORTENSEN, N. A. & KRISTENSEN, A. 2007. Bleaching and diffusion dynamics in optofluidic dye lasers. *Applied Physics Letters*, 90.
- GERSBORG-HANSEN, M. & KRISTENSEN, A. 2007. Tunability of optofluidic distributed feedback dye lasers. *Optics Express*, 15, 137-142.
- GOLDSTEIN, H. 1980. Classical mechanics. *Addison Wesley*, Second edition
- GORODETSKY, M. L. & ILCHENKO, V. S. 1994. High-Q optical whispering-gallery microresonators – Precession approach for spherical mode analysis and emission patterns with prism couplers. *Optics Communications*, 113, 133-143.
- GOURLEY, P. L. 2003. Biocavity laser for high-speed cell and tumour biology. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 36, R228-R239.

- GRIFFITHS, A. D. & TAWFIK, D. S. 2006. Miniaturising the laboratory in emulsion droplets. *Trends in Biotechnology*, 24, 395-402.
- GUILLOT, P. & COLIN, A. 2005. Stability of parallel flows in a microchannel after a T junction. *Physical Review E*, 72.
- HANUMEGOWDA, N. M., STICA, C. J., PATEL, B. C., WHITE, I. & FAN, X. D. 2005. Refractometric sensors based on microsphere resonators. *Applied Physics Letters*, 87.
- HEEBNER, J., GROVER, R. & IBRAHIM, T. A. 2008. Optical microresonators. *Springer*
- HELBO, B., KRISTENSEN, A. & MENON, A. 2003. A micro-cavity fluidic dye laser. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 13, 307-311.
- HENNEQUIN, Y., PANNACCI, N., DE TORRES, C. P., TETRADIS-MERIS, G., CHAPULIOT, S., BOUCHAUD, E. & TABELING, P. 2009. Synthesizing Microcapsules with Controlled Geometrical and Mechanical Properties with Microfluidic Double Emulsion Technology. *Langmuir*, 25, 7857-7861.
- HOSSEIN-ZADEH, M. & VAHALA, K. J. 2006. Fiber-taper coupling to Whispering-Gallery modes of fluidic resonators embedded in a liquid medium. *Optics Express*, 14, 10800-10810.
- HSIEH, A. T. H., PAN, P. J. H. & LEE, A. P. 2009. Rapid label-free DNA analysis in picoliter microfluidic droplets using FRET probes. *Microfluidics and Nanofluidics*, 6, 391-401.
- HSIUNG, S. K., CHEN, C. T. & LEE, G. B. 2006. Micro-droplet formation utilizing microfluidic flow focusing and controllable moving-wall chopping techniques. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 16, 2403-2410.
- HUANG, C. S. & WANG, W. C. 2008. Large-core single-mode rib SU8 waveguide using solvent-assisted microcontact molding. *Applied Optics*, 47, 4540-4547.
- HUSNY, J. & COOPER-WHITE, J. J. 2006. The effect of elasticity on drop creation in T-shaped microchannels. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 137, 121-136.
- JENSEN, T. G. & KUTTER, J. 2010. Fiber-free plug and play on-chip scattering cytometer module for implementation in microfluidic point of care devices. *Proceedings of μ TAS*, 14, 1961-1963
- KAUFFMANN, P. 2009. Lévitiation diamagnétique sur micro-aimants : applications à la microfluidique digitale et à la biologie. *Thèse de Doctorat*
- KIM, E., XIA, Y. N. & WHITESIDES, G. M. 1995. Polymer microstructures formed by molding in capillaries. *Nature*, 376, 581-584.

- KIRAZ, A., KURT, A., DUNDAR, M. & DEMIREL, A. L. 2006. Simple largely tunable optical microcavity. *Applied Physics Letters*, 89.
- KIRAZ, A., KARADAG, Y. & COSKUN, A. F. 2008. Spectral tuning of liquid microdroplets standing on a superhydrophobic surface using electrowetting. *Applied Physics Letters*, 92.
- KIRAZ, A., KARADAG, Y. & MURADOGLU, M. 2008. Large spectral tuning of a water-glycerol microdroplet by a focused laser: characterization and modeling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 6446-6454.
- KNIGHT, J. C., CHEUNG, G., JACQUES, F. & BIRKS, T. A. 1997. Phase-matched excitation of whispering-gallery-mode resonances by a fiber taper. *Optics Letters*, 22, 1129-1131.
- KNOSPE, A. G. & KWOK, A. S. 2004. Spectral broadening in a microdroplet dye laser. *Chemical Physics Letters*, 390, 130-135.
- KOU, Q., YESILYURT, I., ESCALIER, G., GALAS, J. C., COUREAU, L. & CHEN, Y. 2004. Microfluidic dye laser integration in a lab-on-a-chip device. *Proceedings SPIE MEMS/MOEMS Technologies and applications*, 5641, 112-115.
- KOU, Q., YESILYURT, I. & CHEN, Y. 2006. Collinear dual-color laser emission from a microfluidic dye laser. *Applied Physics Letters*, 88.
- KWOK, A. S., SERPENGUZEL, A., HSIEH, W. F., CHANG, R. K. & GILLESPIE, J. B. 1992. 2-photon pumped lasing in microdroplets. *Optics Letters*, 17, 1435-1437.
- LACEY, S., WHITE, I. M., SUN, Y., SHOPOVA, S. I., CUPPS, J. M., ZHANG, P. & FAN, X. D. 2007. Versatile opto-fluidic ring resonator lasers with ultra-low threshold. *Optics Express*, 15, 15523-15530.
- LAINE, J. P., LITTLE, B. E. & HAUS, H. A. 1999. Etch-eroded fiber coupler for whispering-gallery-mode excitation in high-Q silica microspheres. *IEEE Photonics Technology Letters*, 11, 1429-1430.
- LANDAU, L. & LIFCHITZ, E. Théorie des champs, volume 2 de cours de physique théorique.
- LEACH, D. H., ACKER, W. P. & CHANG, R. K. 1990. Effect of the phase-velocity and spatial overlap of spherical resonances on sum-frequency generation in droplets. *Optics Letters*, 15, 894-896.
- LEACH, D. H., CHANG, R. K., ACKER, W. P. & HILL, S. C. 1993. Third-order sum-frequency generation – Experimental results. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 10, 34-45.

- LEI, L., ZHOU, Y. L. & CHEN, Y. 2009. Hydrodynamic focusing controlled microfluidic laser emission. *Microelectronic Engineering*, 86, 1358-1360.
- LEI, L. 2009. Optofluidique : dispositifs intégrés et applications en physique, chimie et biologie. *Thèse de Doctorat*
- LI, L., MUSTAFI, D., FU, Q., TERESHKO, V., CHEN, D. L. L., TICE, J. D. & ISMAGILOV, R. F. 2006. Nanoliter microfluidic hybrid method for simultaneous screening and optimization validated with crystallization of membrane proteins. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103, 19243-19248.
- LI, Z. Y., ZHANG, Z. Y., EMERY, T., SCHERER, A. & PSALTIS, D. 2006. Single mode optofluidic distributed feedback dye laser. *Optics Express*, 14, 696-701.
- LI, Z. Y., ZHANG, Z. Y., SCHERER, A. & PSALTIS, D. 2006. Mechanically tunable optofluidic distributed feedback dye laser. *Optics Express*, 14, 10494-10499.
- LI, Z. Y. & PSALTIS, D. 2008. Optofluidic dye lasers. *Microfluidics and Nanofluidics*, 4, 145-158.
- LIN, H. B., HUSTON, A. L., EVERSOLE, J. D., JUSTUS, B. L. & CAMPILLO, A. J. 1986. Some characteristics of a droplet whispering gallery mode laser. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 3, P250-P251.
- LIN, H. B., EVERSOLE, J. D. & CAMPILLO, A. J. 1990. Vibrating orifice droplet generator for precision optical studies. *Review of Scientific Instruments*, 61, 1018-1023.
- LIN, H. B., EVERSOLE, J. D. & CAMPILLO, A. J. 1992. Spectral properties of lasing microdroplets. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 9, 43-50.
- LINK, D. R., ANNA, S. L., WEITZ, D. A. & STONE, H. A. 2004. Geometrically mediated breakup of drops in microfluidic devices. *Physical Review Letters*, 92.
- MEIER, M., KENNEDY-DARLING, J., CHOI, S. H., NORSTROM, E. M., SISODIA, S. S. & ISMAGILOV, R. F. 2009. Plug-Based Microfluidics with Defined Surface Chemistry to Miniaturize and Control Aggregation of Amyloidogenic Peptides. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48, 1487-1489.
- MIE, G. 1908. Beitrage zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 25, 337-445
- MURSHED, S. M. S., TAN, S. H., NGUYEN, N. T., WONG, T. N. & YOBAS, L. 2009. Microdroplet formation of water and nanofluids in heat-induced microfluidic T-junction. *Microfluidics and Nanofluidics*, 6, 253-259.

- OZEN, O., AUBRY, N., PAPAGEORGIOU, D. T. & PETROPOULOS, P. G. 2006. Monodisperse drop formation in square microchannels. *Physical Review Letters*, 96.
- PEROZ, C., GALAS, J. C., LE GRATIET, L., CHEN, Y. & SHI, J. 2006. Compact dye laser on a chip fabricated by ultraviolet nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 89.
- POLYNKIN, P., POLYNKIN, A., PEYGHAMBARIAN, N. & MANSURIPUR, M. 2005. Evanescent field-based optical fiber sensing device for measuring the refractive index of liquids in microfluidic channels. *Optics Letters*, 30, 1273-1275.
- PRIEST, C., HERMINGHAUS, S. & SEEMANN, R. 2006. Controlled electrocoalescence in microfluidics: Targeting a single lamella. *Applied Physics Letters*, 89.
- PU, X. Y., CHAN, C. W. & LEE, W. K. 2000. Measurement of the internal lasing intensity distribution of a dye-doped pendant drop. *Optics Letters*, 25, 1514-1516.
- PU, X. Y. & LEE, W. K. 2000. Lasing characteristics of a pendant drop deformed by an applied electric field. *Optics Letters*, 25, 466-468.
- PU, X. Y., YANG, Z. & LEE, W. K. 2004. Enhancement of stimulated Raman scattering of weak-gain Raman modes in a pendant drop by dye-lasing gain. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 21, 343-348.
- PURCELL, E. M. 1946. Spontaneous emission probabilities at radio frequencies. *Physical Review*, 69, 681-681.
- QIAN, S. X., SNOW, J. B. & CHANG, R. K. 1985. Coherent Raman mixing and coherent anti-stokes Raman-scattering from individual micrometer-size droplets. *Optics Letters*, 10, 499-501.
- QIAN, S. X. & CHANG, R. K. 1986. Multiorder stokes emission from micrometer-size droplets. *Physical Review Letters*, 56, 926-929.
- QIAN, S. X., SNOW, J. B., TZENG, H. M. & CHANG, R. K. 1986. Lasing-droplets – Highlighting the liquid-air interface by laser-emission. *Science*, 231, 486-488.
- RAINDANCE TECH 2010. Enrichment of genomic loci for targeted sequencing applications : 454 FLX Illumina. *Application Note*
- RAMAN, C. V. & SUTHERLAND, G. A. 1921. Whispering Gallery phenomena at St Paul's Cathedral. *Nature*, 108, 42-42.
- RAYLEIGH, 1877. Theory of sound, volume 2. *MacMillan and Co*
- RAYLEIGH 1910. The problem of the whispering gallery. *Philosophical Magazine*, 20, 1001-1004.

- ROACH, L. S., SONG, H. & ISMAGILOV, R. F. 2005. Controlling nonspecific protein adsorption in a plug-based microfluidic system by controlling interfacial chemistry using fluorosurfactants. *Analytical Chemistry*, 77, 785-796.
- SAITO, M., SHIMATANI, H. & NARUHASHI, H. 2008. Tunable whispering gallery mode emission from a microdroplet in elastomer. *Optics Express*, 16, 11915-11919.
- SAROV, Y., IVANOVA, K., IVANOV, T., VOLLAND, B. E. & RANGELOW, I. W. 2006. Micro-fluidic analysis based on total internal light reflection. *Microelectronic Engineering*, 83, 1294-1297.
- SCITECH 2010. <http://scitech.web.cern.ch/scitech/TopTech/03/SunProtection/spectre.gif>
- SCHAFFER, F. P. 1990. Dye lasers. *Springer-Verlag-Berlin*
- SCHAERLI, Y., WOOTTON, R. C., ROBINSON, T., STEIN, V., DUNSBY, C., NEIL, M. A. A., FRENCH, P. M. W., DEMELLO, A. J., ABELL, C. & HOLLFELDER, F. 2009. Continuous-Flow Polymerase Chain Reaction of Single-Copy DNA in Microfluidic Microdroplets. *Analytical Chemistry*, 81, 302-306.
- SCHMITZ, C. H. J., ROWAT, A. C., KOSTER, S. & WEITZ, D. A. 2009. Dropspots: a picoliter array in a microfluidic device. *Lab on a Chip*, 9, 44-49.
- SCHNEIDER, M. H., KOZLOV, B., WILLAIME, H., TRAN, Y., REZGUI, F. & TABELING, P. 2010. Wettability patterning in microfluidics systems by poly(acrylic acid) graft polymerization. *Proceedings of μ TAS*, 14, 1949-1951.
- SERPENGUZEL, A., CHEN, G., CHANG, R. K. & HSIEH, W. F. 1992. Heuristic model for the growth and coupling of nonlinear processes in droplets. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 9, 871-883.
- SERPENGUZEL, A., SWINDAL, J. C., CHANG, R. K. & ACKER, W. P. 1992. 2-dimensional imaging of sprays with fluorescence, lasing, and stimulated Raman-scattering. *Applied Optics*, 31, 3543-3551.
- SHIM, J. U., OLGUIN, L. F., WHYTE, G., SCOTT, D., BAPTIE, A., ABELL, C., HUCK, W. T. S. & HOLLFELDER, F. 2009. Simultaneous Determination of Gene Expression and Enzymatic Activity in Individual Bacterial Cells in Microdroplet Compartments. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 15251-15256.
- SNOW, J. B., QIAN, S. X. & CHANG, R. K. 1985. Stimulated Raman-scattering from individual water and ethanol droplets at morphology-dependent resonances. *Optics Letters*, 10, 37-39.
- SONG, H., BRINGER, M. R., TICE, J. D., GERDTS, C. J. & ISMAGILOV, R. F. 2003. Experimental test of scaling of mixing by chaotic advection in droplets moving through microfluidic channels. *Applied Physics Letters*, 83, 4664-4666.

- SONG, H. & ISMAGILOV, R. F. 2003. Millisecond kinetics on a microfluidic chip using nanoliters of reagents. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 14613-14619.
- SONG, H., CHEN, D. L. & ISMAGILOV, R. F. 2006. Reactions in droplets in microfluidic channels. *Angewandte Chemie-International Edition*, 45, 7336-7356.
- SONG, W. Z., VASDEKIS, A. E., LI, Z. Y. & PSALTIS, D. 2009. Low-order distributed feedback optofluidic dye laser with reduced threshold. *Applied Physics Letters*, 94.
- SONG, W. Z., VASDEKIS, A. E., LI, Z. Y. & PSALTIS, D. 2009. Optofluidic evanescent dye laser based on a distributed feedback circular grating. *Applied Physics Letters*, 94.
- SONG, W. Z. & PSALTIS, D. 2010. Pneumatically tunable optofluidic dye laser. *Applied Physics Letters*, 96.
- SUTER, J. D., SUN, Y. Z., HOWARD, D. J., VIATOR, J. A. & FAN, X. D. 2008. PDMS embedded opto-fluidic microring resonator lasers. *Optics Express*, 16, 10248-10253.
- SYMES, R., SAYER, R. M. & REID, J. P. 2004. Cavity enhanced droplet spectroscopy: Principles, perspectives and prospects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6, 474-487.
- TAN, Y. C., HETTIARACHCHI, K., SIU, M. & PAN, Y. P. 2006. Controlled microfluidic encapsulation of cells, proteins, and microbeads in lipid vesicles. *Journal of the American Chemical Society*, 128, 5656-5658.
- TANG, S. K. Y., LI, Z. Y., ABATE, A. R., AGRESTI, J. J., WEITZ, D. A., PSALTIS, D. & WHITESIDES, G. M. 2009. A multi-color fast-switching microfluidic droplet dye laser. *Lab on a Chip*, 9, 2767-2771.
- TANYERI, M., PERRON, R. & KENNEDY, I. M. 2007. Lasing droplets in a microfabricated channel. *Optics Letters*, 32, 2529-2531.
- TANYERI, M. & KENNEDY, I. M. 2008. Detecting single bacterial cells through optical resonances in microdroplets. *Sensor Letters*, 6, 326-329.
- THEBERGE, A. B., COURTOIS, F., SCHAERLI, Y., FISCHLECHNER, M., ABELL, C., HOLLFELDER, F. & HUCK, W. T. S. 2010. Microdroplets in Microfluidics: An Evolving Platform for Discoveries in Chemistry and Biology. *Angewandte Chemie-International Edition*, 49, 5846-5868.
- THORSEN, T., ROBERTS, R. W., ARNOLD, F. H. & QUAKE, S. R. 2001. Dynamic pattern formation in a vesicle-generating microfluidic device. *Physical Review Letters*, 86, 4163-4166.

- TREUSSART, F. 1997. Etude expérimentale de l'effet laser dans des microsphères de silice dopées avec des ions néodymes. *Thèse de Doctorat*
- TZENG, H. M., WALL, K. F., LONG, M. B. & CHANG, R. K. 1984. Evaporation and condensation rates of liquid droplets deduced from structure resonances in the fluorescence-spectra . *Optics Letters*, 9, 273-275.
- TZENG, H. M., WALL, K. F., LONG, M. B. & CHANG, R. K. 1984. Laser-emission from individual droplets at wavelengths corresponding to morphology-dependant-resonances. *Optics Letters*, 9, 499-501.
- VEZENOV, D. V., MAYERS, B. T., CONROY, R. S., WHITESIDES, G. M., SNEE, P. T., CHAN, Y., NOCERA, D. G. & BAWENDI, M. G. 2005. A low-threshold, high-efficiency microfluidic waveguide laser. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 8952-8953.
- WEAST, R. (Eds) 1972-1973. Handbook of chemistry and physics. 53rd edition. *Chemical Rubber Co.*
- WU, X., SUN, Y. Z., SUTER, J. D. & FAN, X. D. 2009. Single mode coupled optofluidic ring resonator dye lasers. *Applied Physics Letters*, 94.
- XU, J. H., LUO, G. S., CHEN, G. G. & WANG, J. D. 2005. Experimental and theoretical approaches on droplet formation from a micrometer screen hole. *Journal of Membrane Science*, 266, 121-131.
- XU, S., NIE, Z., SEO, M., LEWIS, P., KUMACHEVA, E., STONE, H. A., GARSTECKI, P., WEIBEL, D. B., GITLIN, I. & WHITESIDES, G. M. 2005. Generation of monodisperse particles by using microfluidics: Control over size, shape, and composition (vol 44, pg 724, 2005). *Angewandte Chemie-International Edition*, 44, 3799-3799.
- YADAV, M. K., GERDTS, C. J., SANISHVILI, R., SMITH, W. W., ROACH, L. S., ISMAGILOV, R. F., KUHN, P. & STEVENS, R. C. 2005. In situ data collection and structure refinement from microcapillary protein crystallization. *Journal of Applied Crystallography*, 38, 900-905.
- YARIV, A . 1988. Quantum electronics. Third edition. *John Wiley & Sons*
- YOSHIDA , J. 2008. Flash chemistry. Fast organic synthesis in microsystems. *Wiley-Blackwell*
- ZHENG, B., ROACH, L. S. & ISMAGILOV, R. F. 2003. Screening of protein crystallization conditions on a microfluidic chip using nanoliter-size droplets. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 11170-11171.

ZHENG, B., GERDTS, C. J. & ISMAGILOV, R. F. 2005. Using nanoliter plugs in microfluidics to facilitate and understand protein crystallization. *Current Opinion in Structural Biology*, 15, 548-555.

COMMUNICATIONS

ARTICLES PUBLIES DANS DES REVUES A COMITE DE LECTURE

1. G. Aubry, Q. Kou, C. Wang, J. Soto-Velasco, S. Méance, J. J. He, et A-M. Haghiri-Gosnet, *Multicolour microfluidic droplet dye laser with single mode emission*, Applied Physics Letters, **98**, 111111, 2011
2. G. Aubry, C. Wang, J. Soto-Velasco, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet and Q. Kou, *On-chip production of liquid optical microcavities*, accepté pour publication dans Microelectronic Engineering, 2011
3. S. Méance, K. Papin, G. Aubry, Q. Kou, et A-M Haghiri-Gosnet, *An integrated on chip organic optical source*, accepté pour publication dans Microelectronic Engineering, 2011
4. G. Aubry, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet et Q. Kou, *Flow rate based control of wavelength emission in a multicolor microfluidic dye laser*, Microelectronic Engineering, **87**, 765-768, 2010
5. G. Aubry, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet et Q. Kou, *Intracavity microfluidic dye laser droplet absorption*, Microelectronic Engineering, **86**, 1368-1370, 2009

ACTES DE CONFERENCES A COMITE DE LECTURE

1. G. Aubry, Q. Kou, C. Wang, J. Soto-Velasco, S. Méance, J. J. He, et A-M. Haghiri-Gosnet, *Microfluidic droplet dye laser based on a Fabry-Perot cavity*, μ TAS Conference Proceedings, 2010
2. G. Aubry, L. Chen, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet, Q. Kou, *Laser intracavity analysis of droplets by multicolour microfluidic dye laser*, Asian Communications and Photonics Conference Proceedings, 2009

CONTRIBUTIONS ORALES DANS DES CONFERENCES INTERNATIONALES

1. G. Aubry, L. Chen, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet, Q. Kou, *Laser intracavity analysis of droplets by multicolour microfluidic dye laser*, Asian Communications and Photonics Conference, Shanghai, Chine, 2009
2. G. Aubry, L. Chen, A-M. Haghiri-Gosnet, Q. Kou, *Integration of multicolour fluidic laser sources for droplet analysis*, 2nd French-Chinese Conference on Microfluidics, Paris, France, 2009

CONTRIBUTIONS POSTERS DANS DES CONFERENCES INTERNATIONALES

1. G. Aubry, Q. Kou, C. Wang, J. Soto-Velasco, S. Méance, J. J. He, and A-M. Haghiri-Gosnet, *Microfluidic droplet dye laser based on a Fabry-Perot cavity*, μ TAS Conference, Groningen, Pays-Bas, 2010
2. G. Aubry, C. Wang, J. Soto-Velasco, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet and Q. Kou, *On-chip production of liquid optical microcavities*, 36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Genoa, Italie, 2010
3. S. Méance, K. Papin, G. Aubry, Q. Kou, and A-M Haghiri-Gosnet, *An integrated on chip organic optical source*, 36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Genoa, Italie, 2010
4. G. Aubry, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet and Q. Kou, *Flow rate based control of wavelength emission in a multicolor microfluidic dye laser*, 35th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Ghent, Belgique, 2009
5. S. Méance, G. Aubry, G. Velve-Casquillas, A-M. Haghiri-Gosnet, and Q. Kou, *Electrochemi-luminescence as microfluidic optical power source*, 35th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Ghent, Belgique, 2009
6. G. Aubry, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet and Q. Kou, *Intracavity microfluidic dye laser droplet absorption*, 34th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Athenes, Grèce, 2008
7. S. Méance, A. Plecis, G. Aubry, G. Velve Casquillas, C. Nanteuil, A-M Haghiri-Gosnet, and Q. Kou, *Glass PDMS Glass optofluidic dye laser using photosensitive PDMS*, 34th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Athenes, Grèce, 2008

CONTRIBUTIONS POSTERS DANS DES CONFERENCES NATIONALES

1. G. Aubry, S. Méance, C. Wang, A-M. Haghiri-Gosnet, et Q. Kou, *Laser à microgouttes intégré sur puce*, Journées nationales communes du GDR Micro et Nano Fluidique et du Club micro capteurs chimiques, Lille, 2010
2. G. Aubry, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet, et Q. Kou, *Microlaser et microfluidique digitale : conception d'outils d'analyse optique dédiés aux laboratoires sur puce*, 18^e Colloque A. Bouyssy, Orsay, 2010
3. G. Aubry, L. Chen, L. Coureau, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet, et Q. Kou, *Analyse de gouttes en intracavité dans un microlaser à colorant*, Ecole thématique interdisciplinaire CNRS Sciences de la miniaturisation et biologie, Grenoble, 2009

4. S. Méance, A. Plecis, G. Aubry, G. Velve Casquillas, C. Nanteuil, A-M Haghiri-Gosnet et Q. Kou, *Laser microfluidique à colorant utilisant la technologie verre/PDMS/verre et du PDMS photosensible*, Ecole thématique interdisciplinaire CNRS Sciences de la miniaturisation et biologie, Grenoble, 2009

5. G. Aubry, S. Méance, A-M. Haghiri-Gosnet et Q. Kou, *Mesure d'absorption sur des gouttes en intracavité dans un microlaser à colorant*, Journées Nanomicrotechnologies, Paris, 2009

RESUME

Microrésonateurs optiques à état liquide et microfluidique digitale. Application aux lasers à colorant en gouttes pour les laboratoires sur puces

L'objectif de ce travail porte sur l'étude et la réalisation de résonateurs optiques à état liquide en microfluidique digitale. Les gouttes sphériques constituent des résonateurs à mode de galerie, dans lesquels la lumière peut être piégée par réflexion totale interne. A l'échelle microscopique, elles exhibent des propriétés optiques remarquables. Leurs facteurs de qualité très élevés en font notamment des objets propices à l'étude de phénomènes optiques non linéaires, tel l'effet laser, et leur confèrent un potentiel certain en spectroscopie. Par ailleurs, la microfluidique digitale, qui a trait aux systèmes multiphasiques dans des microcanaux artificiels, offre une grande liberté de manipulation des microgouttes : génération au kHz, transport, encapsulation, fusion, division, stockage, triage... Aussi, pour les laboratoires-sur-puce, le développement de ces microgouttes en cavités résonantes constitue une opportunité d'intégrer des outils d'analyse optique capables de sonder des échantillons allant du picolitre au nanolitre.

Après un exposé des propriétés optiques des résonateurs à modes de galerie, ce mémoire rapporte les travaux réalisés. Une présentation des méthodes de microfabrication et du montage expérimental précède l'étude de la génération de cavités optiques liquides en dynamique. Ces cavités résonantes sont ensuite appliquées aux sources lasers microfluidiques. En particulier, un effet laser a été mis en évidence dans des microgouttes sphériques d'éthylène glycol contenant de la rhodamine 6G. Enfin, une ouverture sur des systèmes couplant microgouttes et cavités Fabry-Perot présente d'autres perspectives telles que l'analyse de gouttes passives en intravit laser ou bien la commutation rapide de la longueur d'onde d'émission de lasers microfluidiques monomodes.

Mots clés : microrésonateur, mode de galerie, microfluidique digitale, goutte, laboratoire-sur-puce, laser à colorant.

Liquid state optical microresonator and digital microfluidics. Application to droplet dye lasers for lab-on-chips.

The purpose of this work is to study and realize liquid state optical resonators in digital microfluidics. Spherical droplets may behave as whispering gallery mode resonators, in which light is trapped by total internal reflections. At the microscopic scale, they exhibit outstanding optical properties. Their high quality factors make them attractive for studying non-linear optical phenomena, such as lasing, and for spectroscopy. In another field of research, digital microfluidics, that deals with multiphase fluid systems in artificial microchannels, also involves microdroplets. It offers a high degree of freedom in handling microdroplets: kHz generation, transport, encapsulation, fusion, division, stockpiling, sorting... Therefore, in lab-on-chip systems, turning microdroplets into resonant microcavities constitutes an opportunity for integrating optical analysis tools that can probe picoliter to nanoliter samples.

After a review of the optical properties of whispering gallery mode resonators, this thesis reports the experimental results. A presentation of the methods of microfabrication and of the experimental bench top precedes the study of the dynamic generation of liquid optical microcavities. Then, these resonant cavities are applied to microfluidic laser sources. In particular, lasing effect has been demonstrated in spherical microdroplets of ethylene glycol and rhodamine 6G. Finally, an opening towards systems that combine microdroplets and Fabry-Perot cavities presents other perspectives such as the analysis of passive droplets in laser intracavity or the capability of fast switching the output wavelength of single mode microfluidic dye lasers.

Keywords: microresonator, whispering gallery mode, digital microfluidic, droplet, lab-on-chip, dye laser.
