



HAL
open science

Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques

Marie-Laure Anne

► **To cite this version:**

Marie-Laure Anne. Guides d'ondes en verres de chalcogénures pour la détection infrarouge d'espèces (bio)chimiques. Matériaux. Université Rennes 1, 2007. Français. NNT : . tel-00187065v2

HAL Id: tel-00187065

<https://theses.hal.science/tel-00187065v2>

Submitted on 26 Nov 2007

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

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

N° d'ordre : 3583
de la thèse

THÈSE

Présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Pour obtenir

Le grade de: DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Par

Marie-Laure ANNE

Equipe d'accueil : *Equipe Verres et Céramiques UMR 6626*

Université de Rennes1

Ecole Doctorale : *Science de la Matière*

Composante universitaire : *Structures et Propriétés de la Matière*

GUIDES D'ONDES EN VERRES DE CHALCOGENURES POUR LA DÉTECTION INFRAROUGE D'ESPÈCES (BIO)CHIMIQUES

Soutenue le 28 Septembre 2007 devant la commission d'examen

COMPOSITION DU JURY :

A.MAIGNAN	Directeur de Recherche, ENSI Caen	<i>Président</i>
A. PRADEL	Directeur de Recherche, Université de Montpellier II	<i>Rapporteur</i>
N. JAFFREZIC	Directeur de Recherche, Ecole Centrale Lyon	<i>Rapporteur</i>
B. BUREAU	Professeur, Université de Rennes 1	<i>Directeur de thèse</i>
V. NAZABAL	Chargée de Recherche CNRS, Université de Rennes 1	<i>Co-directeur de thèse</i>
J.L. ADAM	Directeur de Recherche, Université de Rennes 1	<i>Examineur</i>

A ma Maman ...

Ce travail de thèse s'est déroulé au laboratoire Verres et Céramiques de l'université de Rennes1, dirigé par Jean-Luc Adam. A ce titre, je tiens à le remercier de m'avoir accueillie au sein de son équipe durant ces trois années de thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Antoine Maignan d'avoir présidé le jury de cette thèse, ainsi qu'à Annie Pradel et Nicole Jaffrezic d'avoir accepté d'être les rapporteurs. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon manuscrit m'ont permis d'apporter des améliorations à la qualité de ce dernier.

Pour leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur confiance, je remercie tout particulièrement mes directeurs de thèse : Bruno BUREAU et Virginie NAZABAL. Merci Bruno de m'avoir fait profiter de tes nombreuses connaissances toujours agrémentées d'une pointe d'humour et Merci Virginie pour tout le temps que tu m'as accordé durant ma thèse (y compris tes soirées et week-end). Qu'ils trouvent ici les marques de ma reconnaissance pour avoir grandement contribué à l'avancée de cette thèse.

Il est difficile, tant elles sont nombreuses, de dresser la liste exhaustive des collaborations ayant servi à l'élaboration de cette étude. J'espère ne pas commettre d'impair en oubliant certaines personnes. Je remercie pour l'aide qu'ils ont apportée et l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur équipe de travail :

- Alain Moréac pour la spectroscopie Raman*
- Jean-Pierre Guin pour les mesures AFM*
- Valérie Monbet pour l'écriture du programme Matlab*
- Olivier Sire pour les études microbiologiques*
- Patrice Camy pour la spectroscopie des terres rares*
- Joël Charrier pour les mesures optiques sur couches*
- Petr Nemeč pour les dépôts de couches minces par ablation laser, merci pour ton accueil à Pardubice*
- toute l'équipe Interfaces et Capteurs de l'Ifremer.*

J'ai toujours eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous ...J'adresse un merci particulier à Olivier Loréal pour la qualité de sa collaboration, ses nombreux conseils et pour la façon efficace avec laquelle il a suivi ce travail. Un merci chaleureux aussi à Hervé Lhermite pour

son accueil au sein de l'IETR et son étroite collaboration pour la réalisation de guides canaux.

A tous les membres de l'équipe Verres et Céramiques permanents et non permanents, merci pour les instants de bonne humeur partagés tous les jours et les séances de niaisages qui ont fait que ces trois années ont été si agréables à vivre. Je tiens à te remercier, Catherine, pour l'attention que tu as portée à moi et à mes travaux. Merci Thierry (Jouan) pour ton aide au quotidien (notamment lors des fibrages) et tes conseils variés (ma voiture t'en remercie). Je ne saurais assez remercier mon souffleur de verre préféré, Thierry Pain, sans qui peu de manipulations auraient été effectuées. Une mention spéciale est décernée à Sylvain, Gaëlle et Virginie pour tout ce qu'ils m'ont apporté au laboratoire comme en dehors ainsi qu'à Didier pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Mes derniers remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué à distance au bon déroulement de ce travail : les collègues de fac tout d'abord (Vincent, David et Cathel). Merci à mes amis pour leur présence, leur soutien et surtout pour tous les bons moments passés ensemble (Chacha, Romain, Vincent (bis), Greg, Virginie, Julie, les voisins du 407 : Erwan & Marion, Clément, Ludovic, Céline (B&G), Zabou et les capoeiristes). Enfin et surtout un grand MERCI à ma famille qui a toujours été présente lorsque j'en ai eu besoin, en particulier ma maman pour son soutien sans faille et son dévouement entier, ma sœur (petite par la taille mais très grande par le cœur) ainsi que mon frero, Nath et Axel .

Je ne saurais conclure ces remerciements sans évoquer Kristof auprès duquel j'ai tant de bonheur et de plaisir à partager ma vie.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I : MATERIAUX ET SYNTHESSES

1. Le verre	3
1.1. L'état vitreux	3
1.2. Les grandes familles de verres	4
2. Les verres de chalcogénures	6
3. Verres de sulfures pour l'optique intégrée	8
3.1. Composition	8
3.2. Synthèse	9
3.2.1. Purification du soufre	9
3.2.2. Synthèse des verres de sulfures	11
3.3. Propriétés	12
3.3.1. Thermique	12
3.3.2. Optique	13
3.4. Dopage de la matrice sulfure par les ions terres-rares	14
3.4.1. Intérêt des ions terres rares pour l'amplification optique	14
3.4.2. Incidence de la matrice sur la luminescence des terres rares :	15
4. Verres de séléniures pour la spectroscopie dans le moyen infrarouge	19
4.1. Le verre TeAsSe (TAS)	19
4.1.1. Composition	19
4.1.2. Synthèse	20
4.1.3. Propriétés optique et thermique	21
4.2. Le verre GeGaSbSe (2S2G-Se)	22
4.2.1. Composition	22
4.2.2. Synthèse	23
4.2.3. Propriétés optique et thermique	24
5. Principales caractéristiques physico-chimiques des compositions étudiées	24
REFERENCES	25

CHAPITRE II : DES GUIDES D'ONDES POUR CANALISER LA LUMIERE

1.	Généralités	27
2.	Propagation de la lumière dans un guide d'onde planaire	32
2.1.	Description de la propagation par l'optique géométrique	32
2.2.	Description de la propagation par l'optique ondulatoire	34
2.3.	Evaluation des dimensions d'un guide planaire ou canalisé	36
3.	Elaboration de couches minces	41
3.1.	L'évaporation thermique	41
3.2.	L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition- PLD)	42
3.3.	La pulvérisation cathodique	42
3.4.	Choix de la méthode et des conditions de dépôt	43
4.	Caractérisations des couches minces	48
4.1.	Vitesse, Homogénéité et Reproductibilité des dépôts	48
4.2.	Caractérisation thermique	51
4.3.	Caractérisation morphologique	54
4.4.	Caractérisation structurale	60
4.5.	Caractérisation optique	63
4.6.	Caractérisation spectroscopique	69
5.	Guides d'ondes canalisés	75
5.1.	Etat de l'art	75
5.2.	Techniques sélectionnées	76
5.3.	Caractérisation morphologique par NanoSIMS	83
5.4.	Caractéristiques optiques	83
6.	Vers des capteurs planaires : bilan et perspectives	91
	REFERENCES	93

CHAPITRE III : DES FIBRES OPTIQUES POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1.	Du verre à la fibre optique	99
1.1.	Généralités	99
1.2.	Fibrage	99
1.3.	Mise en forme du capteur	100
1.4.	Mesure d'atténuation	101
2.	La spectroscopie infrarouge déportée	104
2.1.	Généralités	104
2.2.	Principe de la détection d'une substance	104
2.3.	Montage et principe de la mesure	107
2.4.	La spectroscopie pour les applications IR	107
2.5.	Traitement des données spectrales	108
2.6.	Performances du capteur à fibre optique infrarouge	112
3.	Applications dans le domaine de l'agro alimentaire	116
3.1.	Contexte	116
3.2.	Préparation des échantillons	116
3.3.	Résultats et discussion	117
4.	Applications en biologie cellulaire et médicales	119
4.1.	Contexte	119
4.2.	Etude de la différenciation et de la maturation de cellules hépatocytaires	121
4.3.	Etude d'un état physiologique : le jeûne	125
4.4.	Etude de pathologies hépatiques	128
5.	Suivi d'un processus industriel	138
5.1.	Contexte	138
5.2.	Protocole expérimental	138
5.3.	Résultats et discussion	139
6.	Conclusion	141
	REFERENCES	142

CHAPITRE IV : DES PRISMES POUR LA RESONANCE PLASMONIQUE DE SURFACE

1.	Contexte	145
2.	Partie expérimentale	145
2.1.	La Résonance plasmonique de surface (SPR)	145
2.2.	Le prisme 2S2G	146
2.3.	Montage expérimental	147
2.4.	Fonctionnalisation	148
3.	Résultats et discussion	149
3.1.	Sensibilité de la méthode	149
3.2.	Fonctionnalisation	153
3.3.	Interrogation angulaire	154
3.4.	Interrogation spectrale	155
4.	Conclusion	156
	REFERENCES	157
	CONCLUSION GENERALE	159
	Annexe I : Principales bandes d'absorption	161
	Annexe II : Analyse ACP	163
	Annexe III : Analyse PLS (Partial Least Squares)	165

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'équipe Verres et Céramiques est reconnue pour son savoir faire dans le domaine des sciences des matériaux et la création d'espèces vitreuses « exotiques ». Cette recherche dans le domaine des verres non conventionnels aux propriétés optiques originales a principalement été soutenue par l'industrie des télécommunications au cours des années 80 et 90. Avec l'éclatement de la bulle internet au début de ce millénaire, il est apparu nécessaire de renouveler les axes de recherches prioritaires et de s'ouvrir à d'autres domaines d'applications. Cette diversification s'est notamment traduite par le renforcement des activités « capteurs » avec l'apparition il y a environ 5 ans d'une équipe dédiée à cette thématique. Le rôle de cette équipe consiste principalement à développer et exploiter les propriétés exceptionnelles des verres de chalcogénures en vue d'application de type « capteur ». Les résultats présentés dans cette thèse s'inscrivent pleinement dans cette stratégie. Afin de permettre une meilleure compréhension de ce manuscrit, il convient de définir la notion de capteur. Un capteur est un dispositif qui transforme l'état d'une grandeur physique, chimique ou biologique, observée en une grandeur exploitable. Il est constitué de deux principales parties :

- un corps d'épreuve, qui est un élément chimique qui réagit sélectivement à la grandeur à mesurer,
- un élément transducteur, qui traduit les réactions du corps d'épreuve en une grandeur le plus souvent électrique, constituant le signal de sortie.

Au cours du *chapitre 1*, nous effectuerons quelques rappels concernant les verres dits « non-conventionnels » et leurs propriétés. Nous nous attarderons plus particulièrement sur les verres de chalcogénures, à base de soufre, de sélénium ou de tellure, qui sont le centre d'intérêt principal au sein de l'équipe Verres et Céramiques. Les propriétés de ces verres sont essentiellement de deux ordres : une transparence exceptionnelle dans le moyen infrarouge et des propriétés thermomécaniques qui permettent de facilement les mettre en forme. Ainsi le laboratoire s'est récemment équipé d'une tour de fibrage et d'un système de dépôt de couche mince par pulvérisation cathodique pour réaliser respectivement des fibres optiques et des guides planaires.

L'équipe Verres et Céramiques possède déjà une grande expérience dans le domaine des fibres optiques et de leur utilisation comme capteur. De longue date, notre culture est de suivre les matériaux dès leur création et ce jusqu'aux applications finales. Dans ce cadre, un grand nombre de programmes transdisciplinaires a été initié avec, pour la plupart d'entre eux, l'objectif de démontrer le fort potentiel lié à l'usage des fibres optiques en verres de chalcogénures comme capteur infrarouge. Le contenu et les résultats de ces programmes de recherches finalisés seront exposés dans le *chapitre 3*. Il sera alors rappelé le mode de fabrication des fibres, le principe de fonctionnement du capteur ainsi que les techniques d'analyses modernes mises en œuvre pour tirer le meilleur parti des spectres enregistrés en collaboration avec nos collègues biologistes, médecins, statisticiens.

Parmi les programmes de recherche finalisé au sein desquels j'ai travaillé, celui nous liant à Ifremer-Brest possède un statut particulier. En effet il n'est pas axé sur l'utilisation de fibre optique et la fonction capteur visé n'est pas du même type. Il s'agit de réaliser des prismes en verre de chalcogénures pour mettre en œuvre des expériences de résonance plasmonique de surface ou SPR pour Surface Plasmonic Resonance. Nous avons donc choisi de présenter ce projet et les résultats obtenus dans un *chapitre 4* spécifique.

Pendant ma thèse, une part importante de mon temps a aussi été consacrée à la mise au point de guide d'onde planaire en verre de chalcogénure. Au sein de l'équipe Verres et Céramiques, l'état de l'art sur ce type de système est moins avancé que sur les fibres optiques. Mon objectif n'était donc pas de participer à des programmes de qualification des fonctions optiques afférentes dans un cadre pluridisciplinaire comme décrit précédemment, mais de réaliser un travail en amont visant à démontrer la faisabilité de ce type de guide. L'ensemble des résultats concernant la mise au point de cette nouvelle géométrie de système optique est regroupé dans le *chapitre 2*. L'élaboration et la caractérisation des couches minces sera alors présentée ainsi que la réalisation des guides d'onde canalisés.

CHAPITRE I :

MATÉRIAUX ET SYNTHÈSES

Le verre fait partie de notre vie quotidienne. Ses applications innombrables sont en perpétuelle évolution. Aux yeux du grand public, le verre reste essentiellement le matériau avec lequel sont réalisés les vitrages pour les bâtiments, les emballages (bouteille, verrerie ...). Cependant, il est également utilisé de manière plus sophistiquée pour conduire et guider la lumière, en particulier pour la fabrication de fibres optiques pour les communications longues distances. Dans toutes ces situations, ce sont des verres d'oxydes, à base de silice SiO_2 , qui sont utilisés en raison de leur stabilité vis-à-vis de la cristallisation, de la corrosion, de la possibilité de les mettre en forme et de leur propriété de transparence optique dans le visible. Au-delà de la silice, il existe des compositions chimiques plus exotiques susceptibles de former du verre.

La première partie de ce chapitre rappelle les critères qui permettent de qualifier un matériau de « vitreux » et présente les principales caractéristiques des verres de chalcogénures. Ces travaux s'articulant autour de 3 compositions de verres, chacune d'elles sera ensuite décrite plus particulièrement.

1. Le verre

1.1. L'état vitreux

La structure d'un verre peut être assimilée, en première approximation, à celle d'un liquide figé. Au cours du refroidissement, il faut éviter que les atomes aient le temps de s'organiser pour former des cristaux par nucléation/croissance. L'état cristallin correspond à l'arrangement le plus compact des atomes, donc au volume molaire minimal, c'est-à-dire l'état de stabilité maximal. On analyse la formation de l'état vitreux comme résultant de la conjugaison de trois facteurs : l'augmentation de la viscosité du liquide lorsque sa température décroît et s'approche de sa température de cristallisation (T_c); son entrée en surfusion au passage de cette température de cristallisation; sa « trempe » en état surfondu par refroidissement rapide avant que la cristallisation ne se produise, comme l'indique d'ailleurs la courbe volume-température ci-dessous.

Le phénomène de la transition vitreuse est bien illustré par l'évolution du volume en fonction de la température. La Figure 1 montre l'exemple d'un liquide suffisamment visqueux à T_c (température de cristallisation) pour franchir cette température sans cristalliser. A partir de la température de transition vitreuse (T_g), il y a une diminution significative de la pente de la courbe de variation qui devient proche de celle que présente le solide cristallisé. En revanche à cette température T_g on n'observe pas de changement brutal du volume comme c'est le cas lorsqu'il y a passage de l'état liquide à l'état solide. Il n'y a donc pas de bouleversement structural au passage de la T_g . La substance obtenue au-dessous de T_g , qui a la structure du liquide mais les propriétés du solide, est le verre.

En résumé, on peut retenir pour le verre la définition proposée par Zarzycki [1] : « Le verre est un solide non cristallisé qui présente le phénomène de la transition vitreuse ».

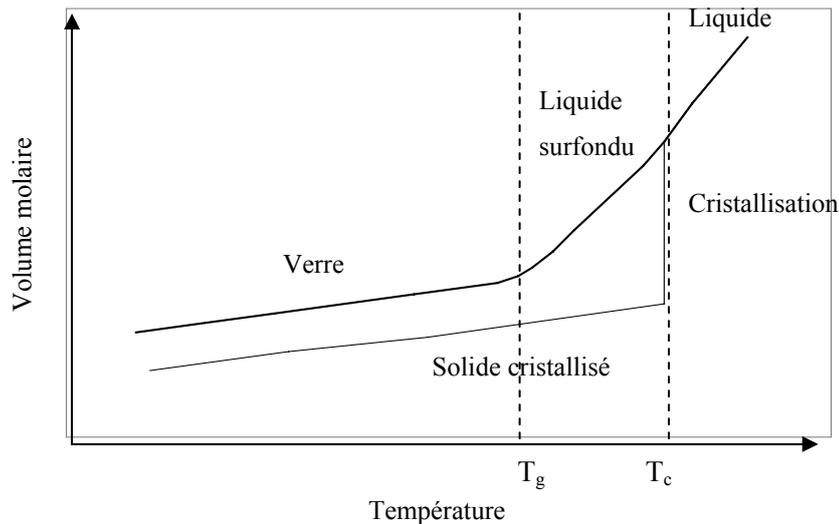


Figure 1: Courbe comparative volume-température selon l'état vitreux/cristallin.

1.2. Les grandes familles de verres

Les verres d'oxydes constituent la plus grande famille de verres industriels. Le constituant majoritaire de ces verres est la silice SiO_2 , que l'on trouve dans le sable et dont le quartz est l'une des formes cristallisées. Les verres silicatés sont structurellement constitués de chaînes de tétraèdres SiO_4 , plus ou moins réticulées en fonction de la composition du mélange de départ. Par rapport à la silice pure, pour laquelle le réseau est tridimensionnel, l'apport d'oxygène grâce à l'introduction de divers oxydes tels Na_2O , BaO , CaO , PbO , permet d'ouvrir le réseau et les cations viennent alors se placer en positions interstitielles entre les chaînes. Ces constituants sont appelés les modificateurs du réseau vitreux. La plupart des verres techniques sont des verres multicomposants complexes optimisés pour résister à la cristallisation et aux chocs thermiques. Le Pyrex, par exemple, est formé à partir d'une dizaine d'oxydes, comme B_2O_3 , Al_2O_3 , ... Le principal handicap des verres d'oxydes est leur transmission infrarouge se limitant à la région spectrale autour de $3 \mu\text{m}$. Au-delà de cette longueur d'onde ces verres sont opaques et ne peuvent donc être utilisés dans le domaine du moyen infrarouge. C'est notamment pour combler cette lacune, qu'un grand nombre de compositions plus exotiques, c'est-à-dire non oxyde, ont été testées.

Parmi ces verres exotiques, les verres d'halogénures (fluorures, chlorures, bromures, iodures) forment une famille de verres. La principale motivation lors de cette recherche est de diminuer l'énergie de l'absorption multiphonon en introduisant des éléments dont les masses atomiques sont supérieures à celles de l'oxygène. En 1975 [2], une série de verres fluorés dont le formateur est le fluorure de zirconium ZrF_4 fut décrite. Les premiers verres synthétisés étaient des fluoro zirconates ternaires de type $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LnF}_3$, Ln étant un lanthanide. Cependant, ces verres présentent tous à des degrés divers, des faiblesses majeures qui limitent leurs utilisations. D'abord la relative faiblesse de la liaison M-X comparée aux liaisons M-O ou M-OH rend ces verres hygroscopiques. Ils ont une T_g basse

comparée à la silice et un coefficient d'expansion thermique élevé qui les rend sensibles aux chocs thermiques. Enfin leur caractère ionique accroît la compétition verre/cristal, il est donc nécessaire de les tremper fortement ce qui limite la possibilité de former des blocs de grandes tailles.

La dernière famille de verres pour l'optique est formée par les éléments chalcogènes tels que le soufre, le sélénium ou le tellure. Ces chalcogènes associés aux éléments des groupes IV et V sont à la base des verres de chalcogénures. Ces verres sont plus particulièrement détaillés dans la section suivante car représentent le matériau de base de cette thèse.

Notons par ailleurs que certains mélanges de métaux à l'état liquide peuvent être transformés en verre par trempe rapide. Les verres métalliques ont fait l'objet de nombreuses recherches en raison de leur caractère légèrement ductile qui les différenciaient des verres usuels qui ont un comportement fragile. Plusieurs séries de verres métalliques ont pu être élaborées à partir de métaux de transition (Cu-Zn, Cu-Ti, Ni-Ti). Extrêmement difficiles à élaborer, les seules mises en forme possibles sont les fils et des bandes continues de 10 cm de large au maximum.

2. Les verres de chalcogénures

Les verres de chalcogénures sont constitués d'un ou plusieurs chalcogènes associés à des éléments proches dans le tableau périodique, tels que l'Arsenic, l'Antimoine, le Germanium, le Gallium, ... Dans ces compositions vitreuses, les liaisons sont essentiellement covalentes, en effet les chalcogènes possèdent deux doublets non-liants et deux électrons célibataires susceptibles de former des liaisons covalentes. Ces doublets non-liants jouent également un rôle important sur les propriétés optiques des verres en créant, dans le diagramme d'énergie, un niveau non-liant absorbant qui s'intercale entre les niveaux liants et anti-liants. Ce niveau non-liant diminue le band gap optique, qui devient voisin de 2 eV, rendant ainsi ces verres pratiquement opaques dans le visible. Précisons que ces verres possèdent un caractère semi-conducteur de plus en plus marqué des sulfures aux tellurures en passant par les séléniures. C'est donc pour les sulfures que les transitions électroniques des bandes de valence, ou des orbitales non liantes, vers la bande de conduction, sont les moins probables. Pour certaines compositions de verre au soufre, la limite de transmission aux hautes énergies se déplace alors dans le spectre du visible et ces verres deviennent translucides rouges, voire jaunes.

La principale motivation pour travailler avec des verres de chalcogénures est en lien avec leurs propriétés de transparence dans l'infrarouge (IR) [3, 4, 5]. Les applications dans ce domaine peuvent être rangées en deux catégories : l'optique active ou passive.

Dans le domaine de l'optique active, la basse énergie de phonon des verres de chalcogénures permettant d'obtenir un rendement quantique important pour les terres-rares rend ces matériaux pertinents pour une utilisation en tant qu'amplificateur optique [6], grâce à leur fort indice de réfraction non linéaire (environ 500 fois supérieur à celui de la silice), les verres de chalcogénures ont montré leur fort potentiel en optique non linéaire [7].

Les applications passives sont, quant à elles, liées à la transparence exceptionnelle de ces matériaux dans le moyen infrarouge (mIR), telles que la réalisation de lentilles pour des caméras à vision nocturne, de guides d'onde planaires pour l'optique intégrée [8] ou de capteurs infrarouge [9, 10].

La thématique principale de cette thèse est l'élaboration et l'utilisation de capteurs infrarouge. En vue d'applications bien identifiées, 3 compositions chimiques de verres ont été choisies. Le tableau suivant présente les intérêts principaux de chaque composition choisie.

Matrice	Études – Intérêts	Exemples
GeGaSbS	Transparence dans le visible Possibilité d'incorporer des terres-rares	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S2G) $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S2G gaine) $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S1G)
TeAsSe	Large transparence dans l'infrarouge Stable vis à vis de la cristallisation	$\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS)
GeGaSbSe	Hautes températures de transition vitreuse	$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{Ga}_5\text{Se}_{60}$ (2S2G-Se)

Tableau 1 : Intérêts des systèmes de verres étudiés.

3. Verres de sulfures pour l'optique intégrée

3.1. Composition

Les verres de chalcogénures sont pour la plupart opaques dans le visible, ceci rend un examen visuel rapide peu pertinent pour évaluer la qualité de l'état de vitrification et oblige à employer systématiquement des méthodes de caractérisations physicochimiques plus fines comme la diffraction des rayons X ou la transmission optique. Les verres à base de soufre ont l'avantage de transmettre dans le visible et rendent ainsi possible une évaluation de l'état de vitrification à l'œil nu ainsi qu'une aisance pour l'alignement des systèmes infrarouges par un faisceau visible.

Les domaines vitreux dans les systèmes Ge-Sb-S et Ge-Ga-S ont été déterminés respectivement en 1974 [11] et 1978 [12]. Le système quaternaire Ge-Ga-Sb-S a été étudié au laboratoire Verres et Céramiques en 1999 [13], il a été montré que l'introduction d'antimoine dans le système Ge-Ga-S stabilisait les compositions vitreuses de ce système. Le domaine vitreux du système Ge-Ga-S avec une coupe à 10% en Sb est représenté sur la Figure 2.

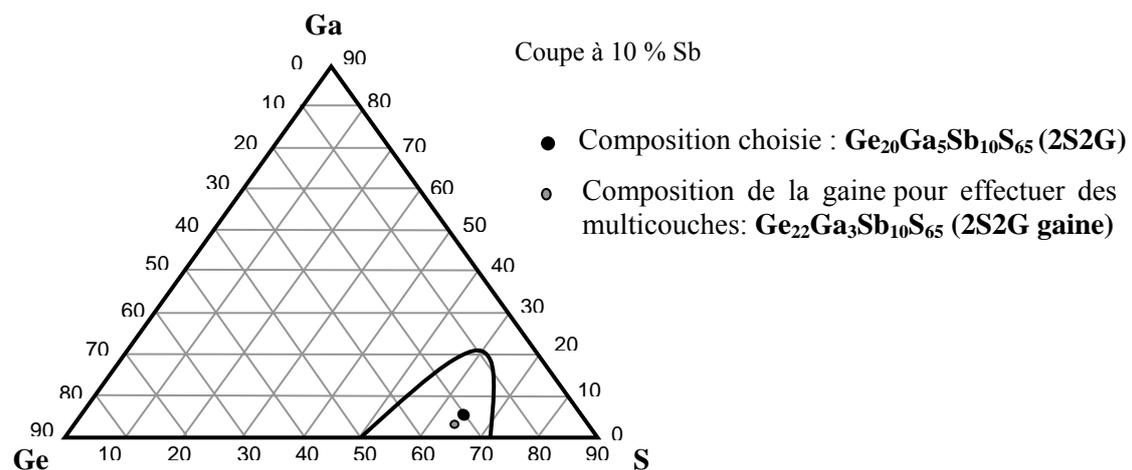


Figure 2 : Domaine vitreux obtenu dans le système Ge-Ga-S.

Au sein du système Ge-Ga-Sb-S, la composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S2G) a été privilégiée pour sa grande stabilité thermique. Par ailleurs, l'insertion de gallium dans la matrice permet une solubilité accrue des terres rares augmentant considérablement l'homogénéité de la répartition des terres rares (TR) [14]. La terre rare semble se lier par des ponts de type Ga-S-TR en contrebalançant la charge partielle négative des entités tétraédriques $[\text{GaS}_4]$ [15]. Ainsi la répartition aléatoire présumée de ces dernières dans le réseau vitreux se substituant aux entités tétraédriques $[\text{GeS}_4]$ pourrait induire une meilleure solubilité et dispersion des terres rares. Cette matrice est capable d'accueillir de nombreuses terres rares (Er^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+}) [16; 13] et sa mise en forme s'est également avérée réalisable sous forme de fibres conventionnelles et microstructurées [16] ou de couches minces.

Au sein de ce diagramme ternaire, une autre composition de verre a été sélectionnée afin de permettre la réalisation de multicouches produisant alors un fort confinement de la lumière [17] : la composition $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, nommée 2S2G gaine par la suite.

3.2. Synthèse

Les verres utilisés en optique sont très sensibles à la présence d'impuretés et nécessitent une synthèse particulièrement méticuleuse. La synthèse des verres de chalcogénures demande à être réalisée en atmosphère exempte d'oxygène, d'eau et d'impuretés telles que des traces carbonées par exemple. La présence d'impuretés peut gêner la vitrification et surtout altérer la transmission des échantillons, par des phénomènes de diffusion ou d'absorption dans le proche ou moyen infrarouge. Les verres de chalcogénures sont alors synthétisés sous vide, dans des tubes de silice et en utilisant des produits de départ de grande pureté. Les produits de départ sont introduits dans un montage constitué d'un tube de silice. Le tube réactionnel contenant les réactifs est ensuite scellé sous vide et introduit dans un four basculant. Le mélange est alors lentement chauffé et homogénéisé durant plusieurs heures. Le liquide est finalement figé par refroidissement rapide en trempant le tube réactionnel dans l'eau froide. Malgré l'utilisation de produits de départ d'une grande pureté (4 ou 5N), les verres synthétisés sans purification présentent des bandes d'absorption parasites (Tableau 2) [23; 24]. Un spectre de transmission révèle rapidement la présence de ces bandes, ces spectres sont obtenus avec un premier spectromètre travaillant dans le domaine $0,4 - 2 \mu\text{m}$ (Cary 5, VARIAN) et un deuxième pour le domaine $2 - 20 \mu\text{m}$ (Michelson 100, BOMEM).

Impuretés	O-H	S-H	CO ₂	Se-H	H ₂ O	C-S ₂	Se-O	Ge-O	As-O
Position λ (μm)	2,9	4,0	4,2	4,5	6,3	6,6	10,4 13,9	11,4 10,7	12,4 7,9

Tableau 2 : Position des principales bandes d'absorption parasites dans les verres de chalcogénures étudiés.

3.2.1. Purification du soufre

Pour les verres à base de soufre, les bandes d'absorption parasites sont principalement dues aux vibrations des liaisons liées à la présence d'eau et de carbone, ces pollutions provenant essentiellement de leur présence dans le soufre commercial (S-H, O-H, C-S₂). Donc une étape préliminaire de purification du soufre est nécessaire avant toute synthèse.

L'hydrogène est présent dans les verres essentiellement dans les groupements S-H et O-H. Le taux d'hydrogène provenant des groupements X-H (X = S, O) a été évalué à l'aide du spectre de transmission infrarouge d'un échantillon massif, la présence du carbone a aussi été évaluée par cette méthode. Pour ce faire, le coefficient d'absorption (α) et la concentration en ppm, des impuretés contenues dans le verre, ont été calculés.

Le coefficient d'absorption α est donné par la relation suivante:

$$\alpha_{cm^{-1}} = \frac{1}{x} \ln \frac{I_0}{I} \quad \text{ou} \quad \alpha_{dB/m} = \frac{1}{x} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) \frac{10}{\ln 10} \quad (I.1)$$

La concentration massique en groupement X-H, $[X-H]_{ppm}$ est donnée par la relation :

$$[X - H]_{ppm} = \frac{\alpha_{dB/m}}{\varepsilon_{dB/m/ppm}} \quad (I.2)$$

$\alpha_{dB/m}$: coefficient d'absorption de l'échantillon à la longueur d'onde λ de la liaison X-H.

$\varepsilon_{dB/m/ppm}$: coefficient d'extinction de la bande d'absorption de la liaison X-H à la longueur d'onde λ .

Les coefficients d'extinction pour la bande O-H et S-H ont été calculé précédemment [25; 26] :

$$- \varepsilon_{O-H} = 5,0 \text{ dB/m/ppm pour } \lambda = 2,92 \text{ } \mu\text{m}$$

$$- \varepsilon_{S-H} = 2,3 \text{ dB/m/ppm pour } \lambda = 4,01 \text{ } \mu\text{m}$$

Les coefficients d'absorption et les concentrations des principales impuretés contenues dans le soufre, sont regroupés dans le Tableau 3. Ce tableau résume donc les diverses tentatives de purification du soufre effectuées lors de cette thèse.

		O-H	S-H	C-S ₂
Aucune purification	α (cm ⁻¹)	0,71	8,89	0,21
	concentration (ppm)	62	1680	-
Purification S par chauffage à 125°	α (cm ⁻¹)	-	0,11	0,05
	concentration (ppm)	-	20,7	-
Distillation statique S à 350°	α (cm ⁻¹)	-	0,06	0,07
	concentration (ppm)	-	11	-
Distillation verre (sans Ga)	α (cm ⁻¹)	-	0,08	-
	concentration (ppm)	-	15	-
Distillation dynamique du S à 160°	α (cm ⁻¹)	-	0,05	-
	concentration (ppm)	-	9	-
Purification avec Mg	α (cm ⁻¹)	-	0,08	-
	concentration (ppm)	-	15	-
Purification avec NaCl	α (cm ⁻¹)	-	0,06	-
	concentration (ppm)	-	11	-

Tableau 3 : Récapitulatif des coefficients d'absorption (α) et des concentrations des impuretés après différentes purifications.

Le meilleur résultat étant donné en effectuant une purification dynamique du soufre, cette méthode a été choisie pour réaliser les différents barreaux de verre contenant du soufre. La synthèse de ce type de verre est décrite ci-dessous. Tout d'abord, on effectue un chauffage du soufre (sous forme de paillettes initialement) à 125°C dans une ampoule de silice sous vide dynamique par pompage turbomoléculaire durant 24h (figure 3). Puis on effectue une distillation dynamique du soufre à 170° pendant 6h afin de faire passer le soufre dans le deuxième réservoir, ceci permet d'éliminer les impuretés volatiles telles que les molécules H₂O et SO_x [23] et de laisser dans le premier réservoir les impuretés non volatiles telles que le carbone. Le soufre ainsi purifié est ensuite stocké et pesé en boîte sèche.

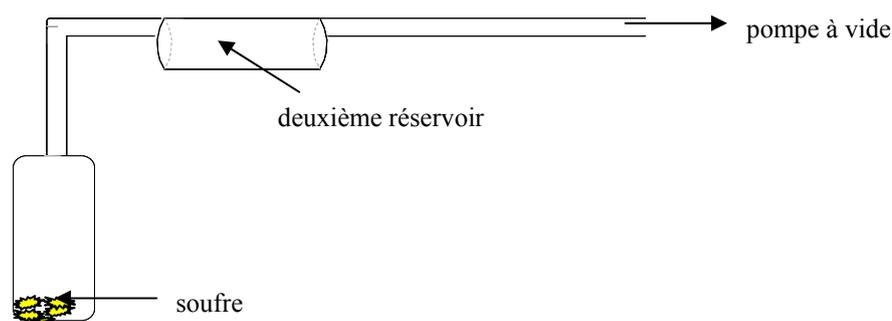


Figure 3 : Montage expérimental permettant la purification du soufre

3.2.2. Synthèse des verres de sulfures

Le soufre préalablement purifié est introduit dans le filtre du montage de silice, tandis que les autres éléments (Germanium, Gallium, Antimoine et éventuellement Terres Rares sous forme métallique ou de sulfures) sont directement introduits dans le tube réactionnel. Le montage permettant la préparation des verres à base de soufre est représenté Figure 4.

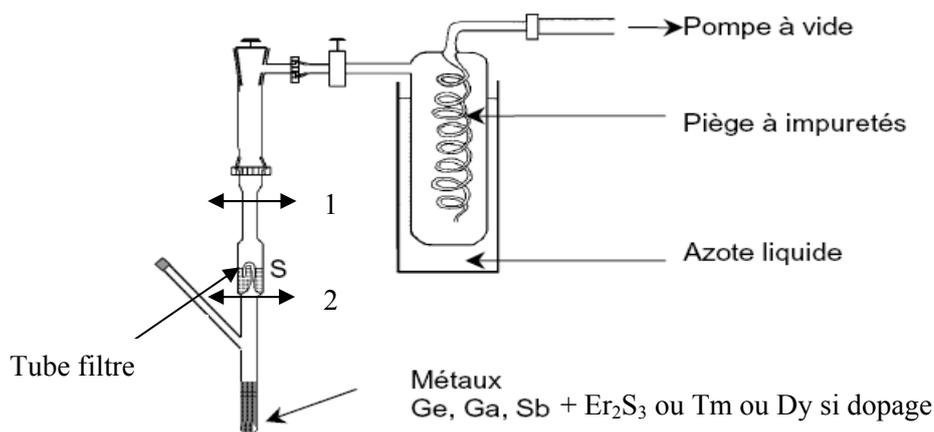


Figure 4 : Montage expérimental permettant la préparation des verres 2S2G et 2S1G

Le montage est scellé sous vide (au niveau de la flèche 1) et est introduit dans un four présentant deux zones de chauffe. Le soufre est évaporé à 350°C et se condense dans la zone froide avec les autres éléments. Cette étape permet de s'affranchir des résidus de carbone et de silice présents encore dans le soufre. Les éléments constituant le verre étant réunis dans le tube réactionnel, celui-ci est scellé afin de le séparer du filtre (flèche 2). Ce tube réactionnel est introduit dans un four basculant. Le mélange est chauffé et homogénéisé à 800° (sans la présence de terres rares) ou 850° lors d'une synthèse avec terres rares, pendant 12h. Après la phase de fusion, la température du four est réduite à 700°C en deux heures afin de diminuer les pressions de vapeur au-dessus du bain fondu et de faciliter la trempe. Le verre est finalement recuit à une température voisine de sa température de transition vitreuse (T_g), 305° pour le verre avec Gallium et 310° pour le verre sans Gallium, cette dernière étape permet d'atténuer les contraintes mécaniques internes résiduelles provoquées lors de la trempe.

Le barreau de verre finalement obtenu est sorti de l'ampoule de silice et ensuite échantillonné sous forme de disques d'environ 3-4 mm d'épaisseur. La Figure 5 présente la photographie d'un barreau de verre obtenu par cette méthode de synthèse.



Figure 5 : Photographie d'un barreau de verre $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$

3.3. Propriétés

3.3.1. Thermique

Les caractéristiques thermiques des verres sont déterminées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Cette technique permet de mesurer les températures et les flux de chaleur associés aux transitions des matériaux. L'appareil que nous avons utilisé est une DSC 2010, TA instrument.

Les courbes d'analyse thermique donnent des informations incontournables concernant nos matériaux comme la température de transition vitreuse (T_g) et la présence ou non d'un pic de cristallisation (T_c).

La température de transition vitreuse est la caractéristique essentielle du verre : avant cette température, la viscosité du verre est infinie (état solide), à T_g la viscosité est de 10^{13} poises (définition de la T_g) et au-delà, la viscosité devient faible, la mobilité des atomes est telle qu'ils peuvent avoir la possibilité de créer un réseau ordonné : c'est la cristallisation. La cristallisation a des conséquences catastrophiques pour le matériau, perte des propriétés viscoplastiques et perte des propriétés de transparence optique. On obtient la valeur de la T_g en traçant la tangente à la courbe et la tangente au point d'inflexion, l'intersection permet de déterminer T_g . On prend parfois pour T_g la température au point d'inflexion lui-même.

La différence $T_c - T_g$ nous informe sur la stabilité des verres face à la cristallisation. Plus l'écart est grand, plus le verre est stable et plus la mise en forme du matériau par chauffage au-dessus de sa température de transition vitreuse est réalisable (couche mince, fibre optique).

Les analyses ont été réalisées sur des morceaux massifs de verre d'une masse de l'ordre de 20 mg, chauffés jusqu'à 500°C avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.

Composition	T_g ($^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$)
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S2G	305
$\text{Ge}_{23}\text{Ga}_2\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S2G gainé	308
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S1G	355

Tableau 4 : Température de transition vitreuse pour les différentes compositions vitreuses.

3.3.2. Optique

Transmission optique

Les spectres de transmission des verres 2S2G, 2S1G et 2S2G dopé ont été enregistrés dans les domaines visible-proche infrarouge (Spectromètre double faisceau, Varian Cary 5) et infrarouge (Spectromètre à Transformée de Fourier, Bruker) à partir d'échantillons de 3 mm d'épaisseur. Par souci de clarté, seul le spectre de transmission du verre 2S2G est représenté sur la Figure 6, les autres différant très peu.

La fenêtre de transmission des verres est comprise entre ce que l'on appelle le band gap (aux petites longueurs d'onde) et l'absorption multiphonon aux grandes longueurs d'onde. Aux petites longueurs d'onde, ce phénomène est dû à l'absorption électronique ou absorption fondamentale du réseau, il intervient lorsque l'énergie d'un photon incident est suffisante pour faire franchir à un électron de la bande de valence la barrière d'énergie que constitue le band gap. La limite de transparence infrarouge, aux grandes longueurs d'onde, est, quant à elle, due à la vibration fondamentale du verre combinée aux harmoniques des vibrations des liaisons chimiques du réseau vitreux.

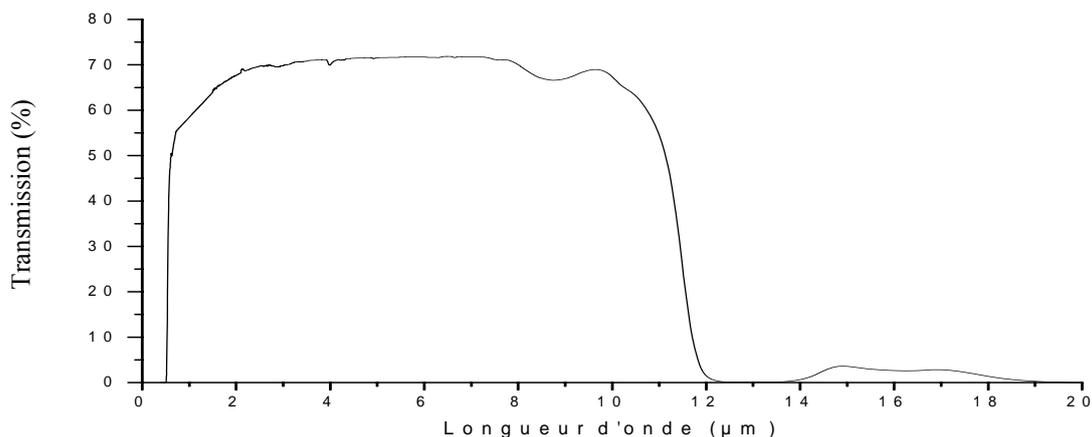


Figure 6 : Transmission optique d'un verre 2S2G (épaisseur = 3 mm).

Les spectres de transmission des autres verres sulfures diffèrent de celui du 2S2G par :

- leur maximum de transmission, associé aux pertes par réflexion de Fresnel (directement liées à l'indice de réfraction du verre). Dans le cas des compositions étudiées, nous avons pu observer que le maximum de transmission variait de 70% dans le cas du verre 2S2G et 75% dans le cas du verre 2S1G, en accord avec leur indice de réfraction respectif.

- leur limite de transmission aux courtes longueurs d'onde. La longueur d'onde de coupure est de $\lambda_c = 590$ nm pour le 2S2G et 530 nm pour le 2S1G et a été calculé en prenant le coefficient d'absorption $\alpha = 10$ cm⁻¹.

Indice de réfraction

Les indices de réfraction des verres ont été mesurés au Laboratoire des Fluorures de l'université du Mans, en utilisant la technique du couplage de prisme. Le prisme utilisé ici est un prisme rutile (indice du prisme supérieur à celui du matériau). Les résultats des mesures des indices de réfraction sont présentés dans le Tableau 5.

Composition	$n \pm 0,001$		
	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 1304 \text{ nm}$	$\lambda = 1540 \text{ nm}$
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S2G	2,358	2,258	2,251
$\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S2G gainé	2,345	2,244	2,238
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ 2S1G	2,301	2,208	2,200

Tableau 5 : Indice de réfraction linéaire mesurés à $\lambda=633, 1304, 1540 \text{ nm}$ par la méthode de couplage de prisme.

3.4. Dopage de la matrice sulfure par les ions terres-rares

Le dopage de la matrice sulfure, vise l'élaboration de couches minces possédant des propriétés de photoluminescence lorsqu'elles sont dopées par des ions terres rares. Un intérêt majeur de ces matériaux concerne l'obtention de micro-composants utilisables dans le domaine infrarouge. L'objectif de réaliser des guides d'ondes amplificateurs basés sur des couches minces de chalcogénures n'est pas abordé ici. Dans le cadre de cette thèse, le dopage par les terres rares a une toute autre fonction, il permet de caractériser la qualité des couches minces. Contrairement aux verres massifs ou aux fibres, il est délicat de remonter aux taux d'impuretés et de défauts, notamment la concentration d'entités [S-H], après élaboration des couches minces de chalcogénures amorphes. La spectroscopie des terres rares peut apporter des éléments de réponse et permet de quantifier les effets de variations des paramètres de dépôt ou du recuit des couches en suivant l'évolution de la luminescence et la durée de vie [22]. Afin de replacer cette étude dans le contexte de la spectroscopie des terres rares, quelques notions utiles pour la compréhension de l'étude spectroscopique réalisée sur couche mince vont être brièvement évoquées autour de l'amplification optique comme fil directeur et la singularité des verres de chalcogénures dans ce domaine sera soulignée.

3.4.1. Intérêt des ions terres rares pour l'amplification optique

Outre le développement de source lasers - domaine d'intérêt pour les matériaux vitreux dopés terres rares ou ions de transition-, un des problèmes majeurs auquel se sont confrontés les télécommunications optiques a été levé grâce au développement des matériaux vitreux dopés terres rares sous forme de fibres optiques. La solution à l'atténuation du signal au cours de la propagation est l'amplification optique du signal au cours même de sa propagation. Les amplificateurs les plus communément employés sont actuellement l'amplificateur à fibre dopé Erbium (EDFA), les amplificateurs semi-conducteurs (SOA) ou les amplificateurs à fibre à effet Raman (RFA).

L'amplification optique qui peut être obtenue par le phénomène d'émission stimulée, obtenue grâce à l'excitation laser des atomes de terres rares, est utilisée de façon prédominante du fait de son efficacité et de sa fiabilité pour la communication longue distance par onde lumineuse. La première étape consiste à créer une inversion de population entre le niveau fondamental et un niveau supérieur en énergie par pompage optique. Les photons du signal incident vont alors déclencher à leur passage l'émission de photons de même longueur d'onde et de même phase amplifiant le signal d'entrée. Le nombre de photon produit par émission stimulée est proportionnel aux nombres de photons du signal optique respectant ainsi les modulations d'amplitudes du signal.

Certaines terres rares possèdent des propriétés d'émission de photons aux longueurs d'onde des télécommunications, en particulier l'ion Er^{3+} , qui possède une transition à $1,55 \mu\text{m}$, zone correspondant au domaine des plus faibles pertes intrinsèques dans les fibres de silice ($0,15 \text{ dB/km}$). Minimum d'atténuation résultant d'effets combinés dus à la diffusion Rayleigh, à l'absorption des harmoniques des vibrations des groupements hydroxyles et l'absorption infrarouge associée à la liaison Si-O. Actuellement, les amplificateurs optiques développés pour les liaisons terrestres ou intercontinentales utilisent de la fibre silice dopée erbium. 1985, première publication relatant la potentialité d'une fibre optique dopée erbium à amplifier un signal optique à $1,55 \mu\text{m}$; 1995 pose du câble sous-marin « tout optique » transatlantique, le TAT 12, basé sur l'amplification optique permettant une transmission à 5Gbits/s (reliant le Royaume-Uni aux Etats-Unis avec un prolongement Royaume-Uni-France) : 10 ans ont suffi pour passer du stade de l'observation en laboratoire à l'application commerciale. Cette révolution technologique n'est sans aucun doute qu'une étape, car les besoins en télécommunications augmentent graduellement. Le domaine d'amplification jugé comme intéressant pour le multiplexage s'étend maintenant du domaine de $1,3-1,6 \mu\text{m}$ (fibres à faible perte optique : $0,35 \text{ dB/km}$).

3.4.2. Incidence de la matrice sur la luminescence des terres rares :

Le choix de la matrice d'accueil de la terre rare joue un rôle déterminant à plusieurs niveaux. Tout d'abord, les premiers voisins autour de la terre rare influent sur les probabilités de transitions radiatives.

Les terres rares présentent la structure électronique $[\text{Xe}]$ avec en plus n électrons de valence $4f$. Les ions de la matrice exercent sur les électrons de la couche $4f$ des terres rares des forces électrostatiques via le champ cristallin. La couche $4f$ partiellement remplie d'électrons est cependant écrantée par les couches $5s^2$ et $5p^6$ et le champ cristallin va ainsi contribuer plus ou moins faiblement à l'éclatement en sous niveaux, appelés niveaux Stark. Les différents types d'interaction perturbant le diagramme d'énergie d'une terre rare sont illustrés sur la Figure 7.

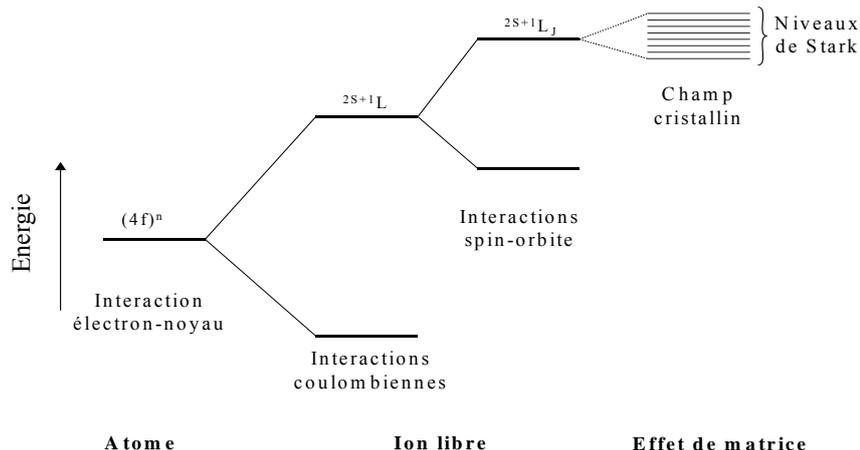


Figure 7: Levées de dégénérescence des niveaux d'énergie d'une terre rare en fonction des interactions.

Le choix de la matrice intervient aussi au niveau de la solubilité des ions terres rares et du transfert d'énergie entre ions. En effet, au dessus d'une certaine concentration variable d'une matrice à l'autre, les ions terres rares tendent à former des agrégats. Au sein de ceux-ci, la probabilité pour que les ions interagissent et échangent leur énergie, est augmentée au détriment de la matrice d'accueil. La formation d'agrégats peut influencer également le rendement de la luminescence par d'autre phénomène de transfert d'énergie plus complexe (relaxation croisée, absorption de photon par transfert d'énergie) [16].

Par ailleurs, le rendement quantique des émissions des terres rares - défini comme le rapport entre la probabilité de désexcitation radiative d'un niveau et la somme de toutes les probabilités de désexcitation- dans une matrice vitreuse donnée varie grandement en fonction de l'énergie de phonon du réseau vitreux. Lors de la relaxation multiphonon, plusieurs phonons de la matrice, correspondant à ces principaux modes de vibrations, s'associent de manière résonnante afin de désexciter les ions de terres rares par une voie non radiative. La probabilité de relaxation multiphonon est régit principalement par le nombre de phonons impliqués dans la transition non radiative et leurs énergies associées. A un nombre de phonons élevés nécessaire pour désexciter un ion entre deux niveaux consécutifs est associé une faible probabilité de relaxation multiphonon. Autrement dit, plus l'énergie de phonon moyenne est basse et moins les transitions non radiatives sont probables. A titre indicatif, les énergies de phonons des principales matrices vitreuses sont données dans le Tableau 6, elles mettent en évidence l'intérêt des chalcogénures pour affaiblir la contribution de la relaxation multiphonon.

Matrice vitreuse	Energie de phonons (cm ⁻¹)
Silice	1100
Fluorure	400-600
Tellurite	750
Sulfure	350-450
Séléniure	200-300

Tableau 6 : Energies de phonons pour différentes matrices vitreuses.

Les verres de chalcogénures apparaissent donc comme de bons candidats en tant que matrice d'accueil de terre rare grâce à leur faible énergie de phonons. Leur indice de réfraction élevé joue également en faveur des transitions radiatives. Ces propriétés permettent d'accroître le rendement quantique des terres rares. La diminution des transferts d'énergie sous forme non radiative due à un faible taux de relaxation multiphonon les désigne comme des candidats modèles en tant que structure hôte pour les ions terres rares notamment les ions Tm^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} sensibles à ce type de relaxation. Nous avons donc étudié l'aptitude au dopage par deux terres rares, tout d'abord le Thulium, sensible à la relaxation multiphonons, où la luminescence est difficile à détecter afin de tester la qualité de nos matériaux. Une étude plus fine a ensuite été réalisée avec l'Erbium, terre rare largement étudiée dans le domaine du pIR, conjointement à une étude en spectrométrie micro-Raman afin d'optimiser la qualité optique des couches.

Des barreaux de verres dopés Tm^{3+} ou Er^{3+} ont alors été préparés suivant le mode opératoire décrit précédemment avec un ajout de la terre-rare, sous forme métallique pour le Tm ou de sulfure pour l'Er, directement dans le tube réactionnel sans purification préalable. Des cibles avec une teneur de 1000 ppm en ions thulium et de 5000 ou 15000 ppm en ions erbium, ont été ainsi synthétisées. Le spectre d'absorption d'un échantillon contenant 0,5% atomique en ions Er^{3+} est représenté sur la Figure 8. Ce spectre d'absorption permet d'établir pour chaque transition la position des niveaux d'énergie excités de l'ion erbium depuis le niveau fondamental, le diagramme d'énergie correspondant, déterminé à partir du spectre d'absorption est présenté sur cette même Figure 8.

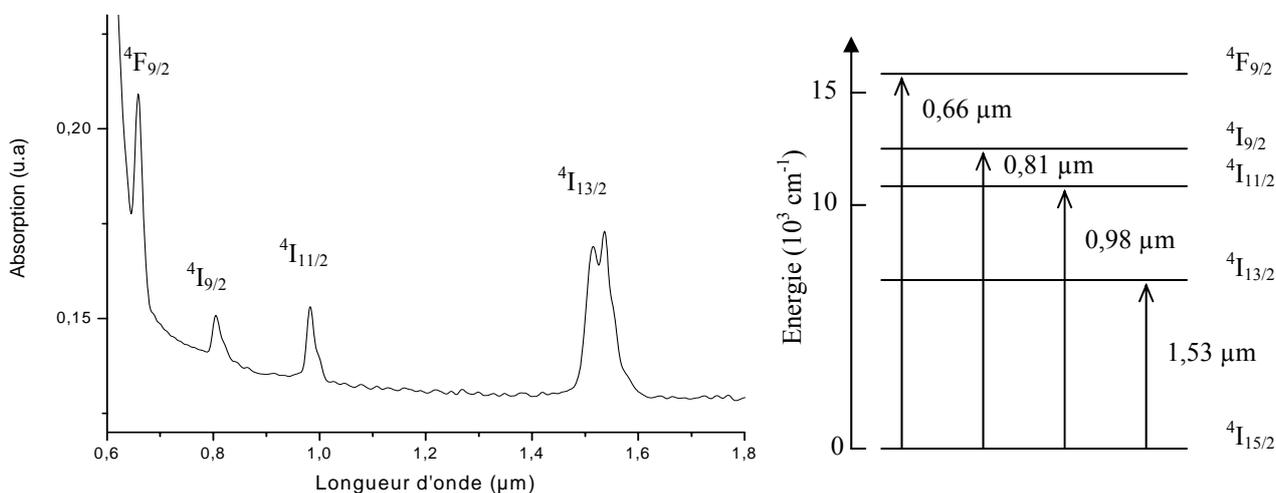


Figure 8 : Spectre d'absorption d'un verre 2S2G dopé à 0,5% atomique en Er^{3+} (épaisseur = 3 mm) et diagramme d'énergie de l'ion Er^{3+} dans la matrice GeGaSbS.

De même la Figure 9 représente le spectre d'absorption d'un verre 2S2G dopé Tm^{3+} (0,1% at.) et son diagramme énergétique déterminé comme précédemment.

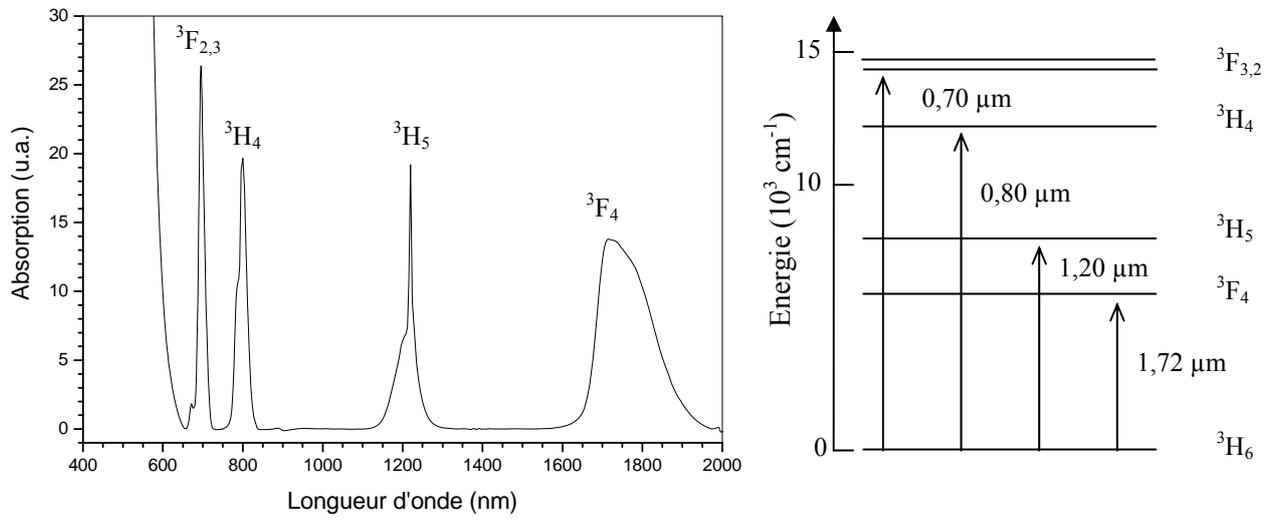


Figure 9 : Spectre d'absorption d'un verre 2S2G dopé Tm (0,1% at.) et diagramme énergétique correspondant.

4. Verres de séléniures pour la spectroscopie dans le moyen infrarouge

Une autre partie de ma thèse est centrée sur les applications capteur IR pour des mesures déportées. Dans ce contexte, un matériau stable thermiquement afin d'être fibrable et transmettant loin dans l'infrarouge pour la détection du plus grand nombre de molécules, est nécessaire. Le remplacement du soufre par un chalcogène plus lourd, permet de repousser la limite d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

4.1. Le verre TeAsSe (TAS)

4.1.1. Composition

A la fin des années 80, une nouvelle famille de verres, appelée verres TeX, est apparue au laboratoire Verres et Céramiques [18]. Ces matériaux, appartenant aux systèmes binaires Te/X avec X=Cl, Br, I, présentent lorsqu'ils sont combinés avec du Se, une excellente résistance à la cristallisation. Ils sont de plus transparents dans l'infrarouge jusqu'à 22 μm en raison d'énergies de phonons basses. Par contre, à cause de leur structure en chaînes, ils sont peu rigides et souffrent de médiocres propriétés thermo-mécaniques liées à des T_g inférieures à 100°C. Il s'est donc avéré indispensable de rigidifier ces réseaux en établissant des liaisons croisées à l'aide d'atomes trivalents comme l'Arsenic. Ces verres TeXAs sont très stables à l'air et dans l'eau, témoignant de fortes liaisons chimiques entre chalcogènes qui résistent à la compétition avec les liaisons concurrentes mettant en jeu des atomes d'oxygène ou des hydroxyles. L'élément X permet une augmentation de la transmission mais en contrepartie apporte des complications lors de la synthèse (éléments très volatils).

Le système ternaire Te-As-Se a donc été choisi, ce système a déjà été étudié précédemment [19]. Au sein du diagramme, la composition vitreuse $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS), a été choisie. Comme l'illustre la Figure 10, ce système ternaire présente un grand domaine vitreux. Le choix de la composition vitreuse a été effectué afin de respecter les critères pour notre étude, à savoir : un grand domaine de transmission, une grande stabilité vis à vis de la cristallisation et la température de transition vitreuse la plus élevée possible.

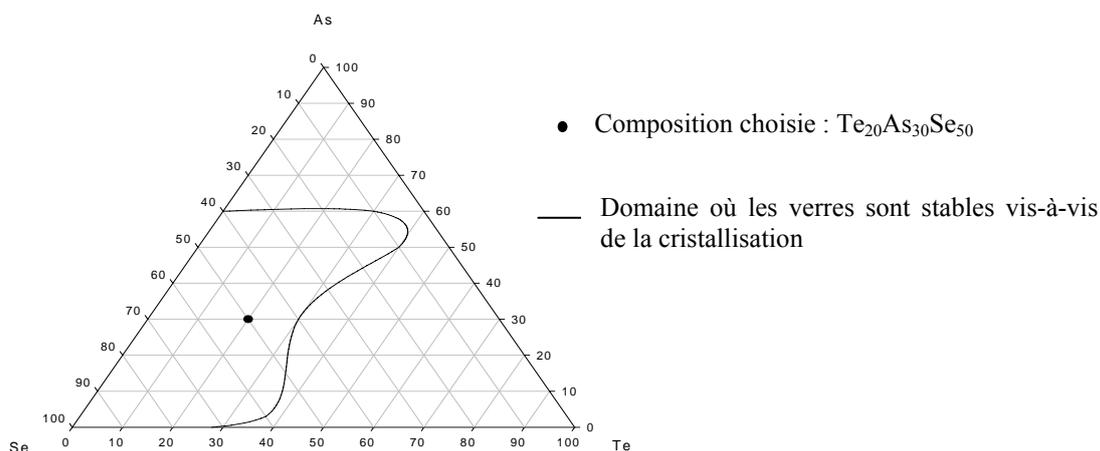


Figure 10 : Domaine vitreux obtenu dans le système Te-As-Se

4.1.2. Synthèse

La synthèse du verre TAS s'effectue, tout comme celle des sulfures, dans des tubes de silice et sous vide. Seule l'étape de purification des différents éléments est changée par rapport à la synthèse décrite précédemment pour les sulfures.

Le tellure, l'arsenic et le sélénium qui composent le verre TAS sont d'une grande pureté (5-6 N), cependant ils s'oxydent en surface au contact de l'air (O-H, Se-H, As-O). Afin d'éliminer ces différentes couches d'oxydes, nous procédons par chauffage pour l'As et le Se et par nettoyage chimique à l'aide d'une solution d'acide bromhydrique et de brome pour le Te [27]. La méthode de purification par chauffage ne peut s'appliquer qu'au Se et As car leurs oxydes possèdent des tensions de vapeurs supérieures à celles des éléments, contrairement au Te. Afin d'être purifiés séparément, les trois éléments sont introduits dans le montage comme ci-contre (Figure 11).

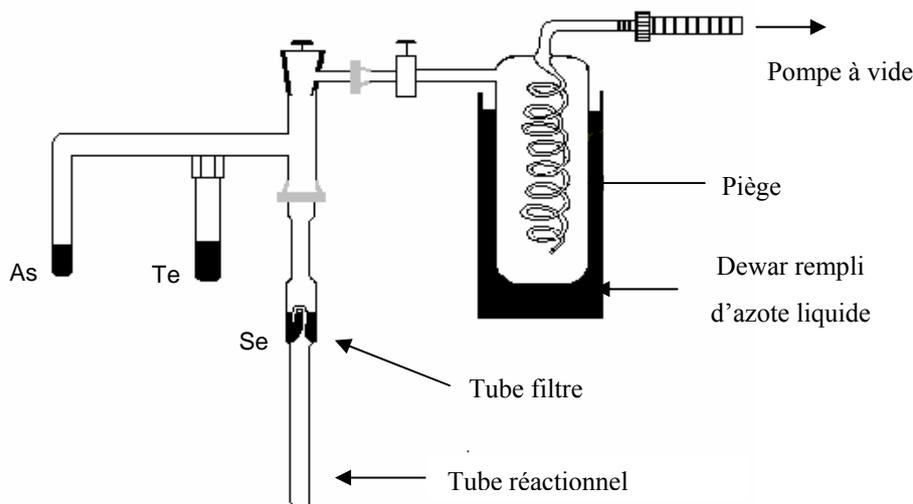


Figure 11: Montage réactionnel utilisé pour la synthèse du TeAsSe.

Le sélénium et l'arsenic sont chauffés respectivement à 240°C et 290°C afin d'éliminer les couches superficielles d'oxydes SeO_2 et As_2O_3 .

Une fois les éléments purifiés, ils sont rassemblés dans le tube filtre qui est alors scellé et placé dans un four à distiller. Les éléments sont alors distillés à 880°C sous vide statique. Ensuite on effectue une fusion à 650°C dans un four basculant, une trempe à l'eau et un recuit à 130°C.

Une nouvelle manipulation concernant la purification du TAS a été mise au point au laboratoire récemment, cette méthode utilise de l'aluminium et du TeCl_4 comme réactifs, [28; 29], ces réactifs servant à piéger principalement la bande d'absorption Se-H et O-H. La méthode de préparation ne sera pas décrite plus précisément dans ce manuscrit.

La photographie suivante présente un barreau de verre obtenu typiquement par cette voie de synthèse.



Figure 12: Photographie d'un barreau de verre TeAsSe.

4.1.3. Propriétés optique et thermique

Transmission infrarouge

Dans le cas des verres TAS, le domaine de transmission se situe dans l'infrarouge, c'est pourquoi nous obtenons des verres noirs. La fenêtre de transmission s'étend de 2 μm à 18 μm comme le montre la Figure 13.

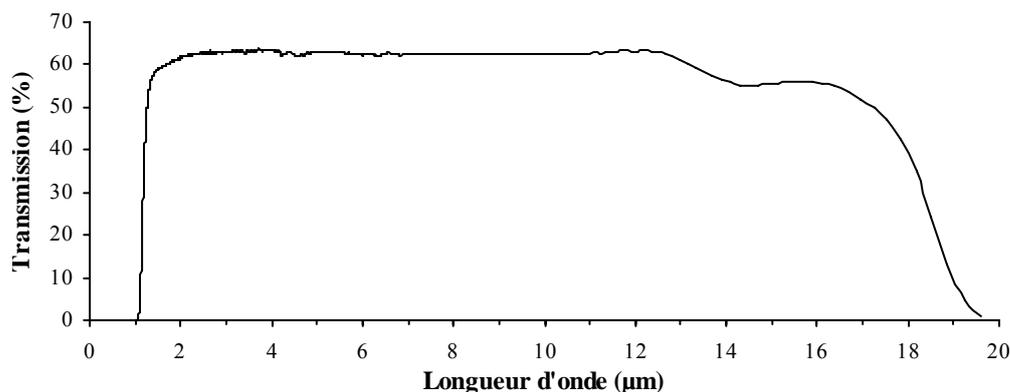


Figure 13: Spectre de transmission d'un échantillon de verre TeAsSe (e= 3 mm).

Thermique

La courbe DSC de la Figure 14 a été obtenue avec une rampe de température de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ pour une masse de verres de l'ordre de 5 mg. La valeur mesurée est alors $T_g = 137^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ pour la composition $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$.

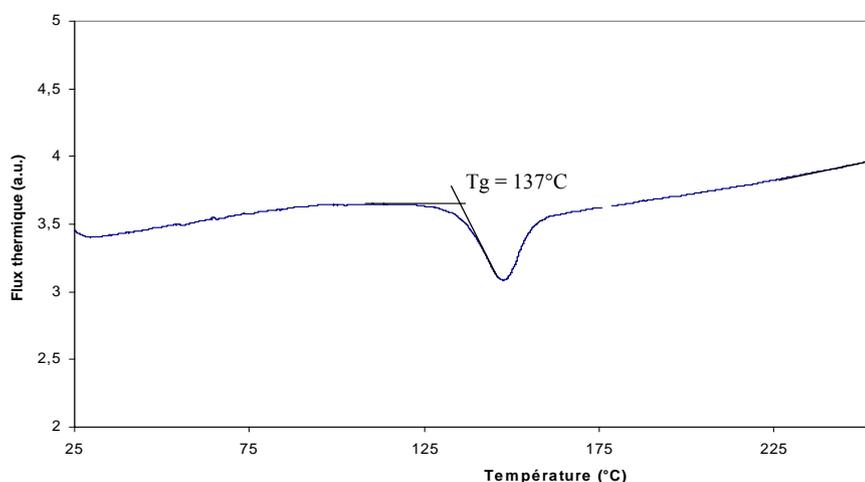


Figure 14: Courbe d'analyse thermique différentielle d'un verre TAS.

Le verre TAS ne cristallise pas, il possède une stabilité thermique maximale. En effet comme le montre la Figure 14, aucun pic exothermique n'apparaît sur la courbe DSC.

4.2. Le verre GeGaSbSe (2S2G-Se)

4.2.1. Composition

Pour effectuer le suivi in situ d'une cuisson d'une résine, il est apparu important de chercher à augmenter la température de transition.

Il n'est pas aisé de concilier l'élargissement de la fenêtre de transmission avec l'amélioration des propriétés mécaniques. Pour cette étude, nous nous sommes tournés vers un verre de composition $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$, découvert au laboratoire [20], et issu du diagramme ternaire GeSbSe [21] avec introduction du gallium pour en améliorer les propriétés mécaniques. L'intérêt principal de ce verre est sa température de transition vitreuse de 283°C , beaucoup plus élevée que celle du verre TAS [20]. Ces propriétés sont dues à la présence de liaisons covalentes plus fortes au sein d'un réseau plus réticulé, conséquence de la présence du gallium et du germanium dans la composition. En effet, le gallium à la base tricoordonné possède une forte tendance à former une liaison supplémentaire car il présente un déficit d'électron. C'est ainsi qu'il forme une liaison avec une des deux paires libres du sélénium et acquiert donc une hybridation de type sp^3 (tétraédrique) qui contribue à rapprocher les chaînes de sélénium et former des liaisons covalentes supplémentaires. Nous assistons alors à une réticulation du réseau, ce qui explique l'augmentation de la transition vitreuse. Par ailleurs, les qualités optiques du

verre sont préservées puisque la transmission dans le moyen infrarouge s'étend jusqu'à 15 μm sur un verre massif de 2 mm d'épaisseur.

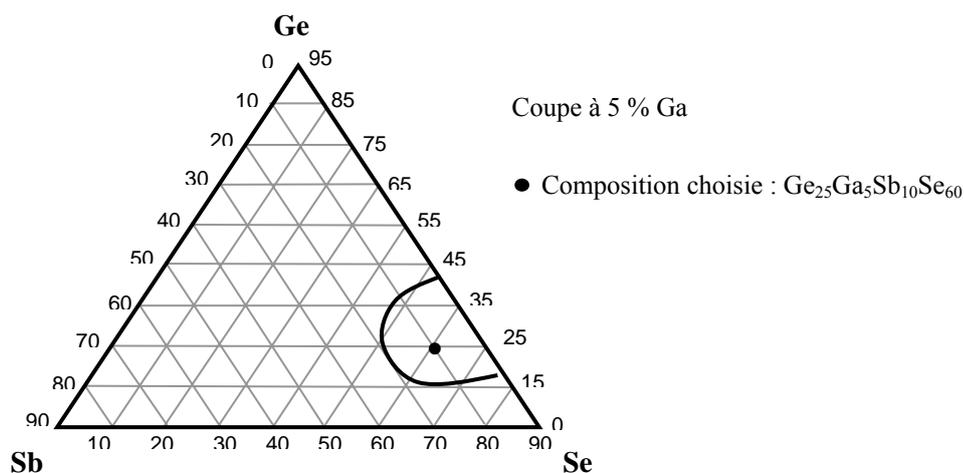


Figure 15: Domaine vitreux pour le système Ge-Sb-Se.

4.2.2. Synthèse

Un montage spécifique à cette synthèse a été utilisé afin de préparer des verres de haute pureté optique [20]. Le sélénium est purifié afin d'éliminer les traces d'oxygène et d'hydrogène par chauffage à 240°C sous vide et dans un tube de silice. Ensuite les éléments Se, Ge, Sb et quelques ppm de Mg (100 ppm), utilisés comme guetteur à oxygène, sont introduits dans le tube filtre comme le montre la Figure 16. Le Gallium, quant à lui, possède une pression de vapeur très basse, ce qui empêche sa distillation aux températures habituelles, il est donc introduit directement dans la partie basse du montage sans purification préalable.

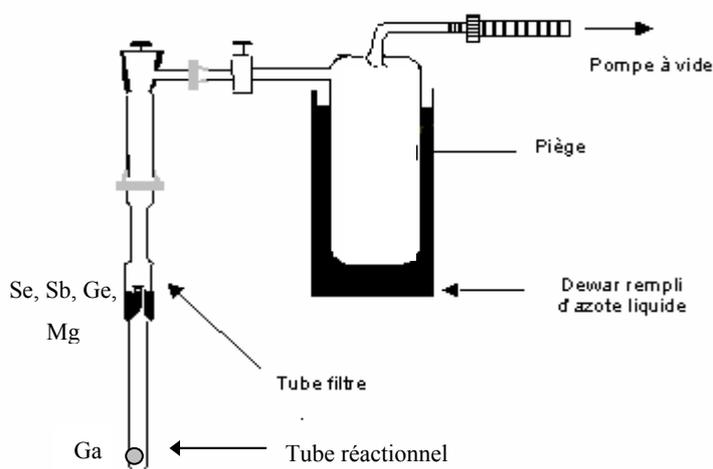


Figure 16: Montage expérimental pour la synthèse du verre GeGaSbSe.

Ce montage est introduit dans un four basculant à 900°C afin de faire réagir les éléments avec le magnésium. Ensuite la distillation statique du Se, Ge, Sb est effectuée à 800°C, tous les éléments se retrouvent donc après distillation réunis dans le tube réactionnel. Ensuite la fusion du verre à 850°C, la trempe et le recuit à 280°C sont effectués. On obtient en fin de synthèse un barreau de verre de 10 mm de diamètre et de couleur noire.

4.2.3. Propriétés optique et thermique

Transmission optique

Sur la figure 17, on observe que sans purification, le verre présente des absorptions dues à l'oxygène, alors qu'en utilisant la méthode de synthèse décrite au-dessus, le verre présente une bonne transmission jusqu'à 15 µm.

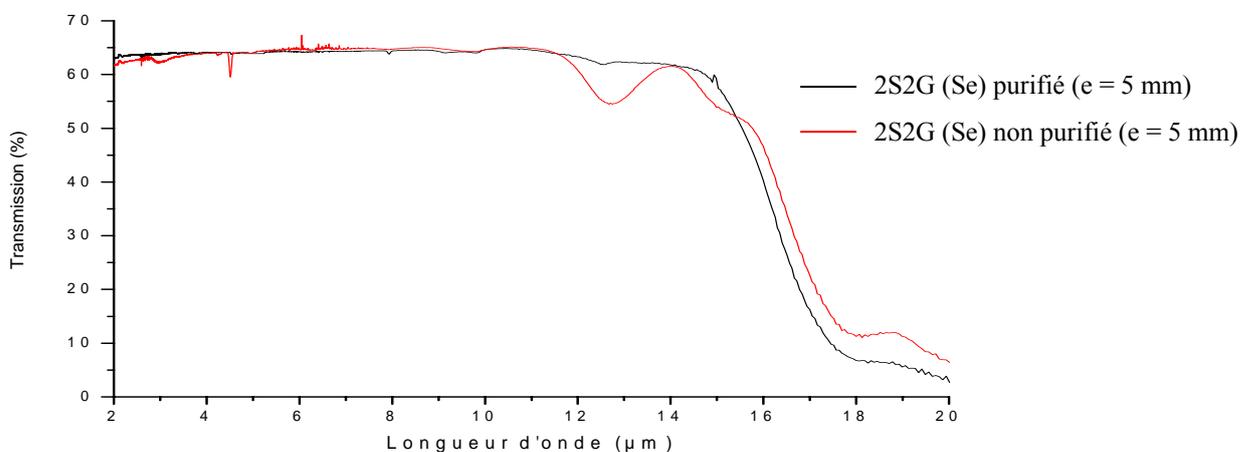


Figure 17: Spectre de transmission infrarouge du verre $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$.

Thermique

La valeur de la température de la transition vitreuse a été mesurée comme précédemment (cf. page 12), la $T_g = 283^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ pour la composition $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$. La composition choisie ne présente pas de pic de cristallisation, sa mise sous forme de fibre est donc réalisable.

5. Principales caractéristiques physico-chimiques des compositions étudiées

	Transmission (µm)	Tg (°C ± 2°C)	Coefficient de dilatation (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Indice de réfraction	Masse volumique (g.cm ⁻³)
$\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$	2-18	137	23	2,91 à $\lambda = 10$ µm [30]	4,34
$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	0,6-11	305	15	2,251 à $\lambda = 1,5$ µm	3,20
$\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$	0,5-11	355	15,6	2,200 à $\lambda = 1,5$ µm	3,15
$\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$	1,5-16	285	15,5	2,628 à $\lambda = 10$ µm	4,69

Tableau 7: Principales caractéristiques des 4 compositions vitreuses étudiées

Références

- [1] J. Zarzycki, « Les verres et l'état vitreux », *Masson* (1982).
- [2] M. Poulain, J. Lucas, « Verres fluorés au tétrafluorure de zirconium. » *Mater. Res. Bull.*, 10, (1975), 243–246.
- [3] R.K.Watts, M.de Wit, W.C.Holton, *Applied Optics*, 13, (1974) 2329-2932
- [4] A.R.Hilton, *Applied Optics*, 5, (1966), 1877-1882
- [5] J.Zarzycki, *Materials Science and Technology*, 9, (1991)
- [6] V.Nazabal, P. N mec, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006), 273-278
- [7] Q.Liu, X.Zhao, K.Tanaka, A.Narazaki, K.Hirao, F.Gan, *Opt Commun.* 198, (2001), 187
- [8] V.Balan, « *Verres chalcogénures pour l'optique intégrée* », Thèse de l'université de Montpellier II, (2003)
- [9] J.Keirsse, « *Mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité alimentaire* », Thèse de l'université de Rennes1, (2003)
- [10] K.Michel, « *Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau* », Thèse de l'université de Rennes1, (2003)
- [11] M.Frumar, H.Ticha, M.Bures, L.Koudelka, Z.Chem, *JNCS*, 15, (1974) , 199
- [12] M.Xilai, Z.Mingli, Y.Peihong, G.Fuxi, *XIV International Congress on Glass*, New Delhi, 118 (1986)
- [13] Y.Guimond, « *Nouveaux verres à base de sulfure de germanium pour des applications infrarouges actives et passives* », Thèse à l'université de Rennes1, (1999)
- [14] Y. Ohishi, A. Mori, T. Kanamori, K. Fujiura, S. Sudo, *Appl. Phys. Lett.* 65, (1994,) 13
- [15] M. Munzar, K. Koughia, D. Tonchev, S. O. Kasap, T. Sakai, K. Maeda, T. Ikari, C. Haugen, R. Decorby, and J. N. McMullin, *Physics and Chemistry of Glasses* 46, (2005), 215-219.
- [16] J.Leperson, « *Verres de sulfures : Spectroscopie des ions terres- rares, fibres microstructurées et nouvelles compositions* », Thèse à l'université de Rennes1, (2004)
- [17] J.Troles, Y.Niu, C.Duverger, F.Smektala, L.Brilland, F.Desevedavy, P.Houizot, submitted to *J. of Opt. And Adv. Mat.*
- [18] X. H. Zhang, G. Fonteneau and J. Lucas, *JNCS*, 104 (1), (1988), 38-44
- [19] Z.U. Borisova, *Glassy semiconductors*, Ed. Plenum Press, New-York, (1981), 193
- [20] H.L.Ma, Y.Guimond, X.H.Zhang, J.Lucas, *JNCS*, 256&257, (1999), 165-169
- [21] A.J. Jacobson, R.R. Chianelli, S.M. Rich, M.S. Whittingam, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979), 1437
- [22] J. Kobelke, J. Kirchhof, K. Schuster, A. Schwuchow, and R. earth, *JNCS*, 284, (2001), 123-127.
- [23] V.F.Kokorina, *Glass for integrated optics*, Ed C.R.C Press (1996)
- [24] Churbanov, «*Glass and rare-earth doped glasses for optical fibers*» (1998), 340-344

- [25] G.Fonteneau, *Mater. Res. Bull.*, 19, (1984), 685
- [26] G.E.Devyatykh, M.F.Churbanov, I.V.Scripachev, E.M. Dianov, V.G.Plotnichenko, *Int. J. Optoelectron.*, 7, (1992), 237
- [27] X.H. Zhang, H.L.Ma, C.Blanchetiere, J.Lucas, *JNCS*, 161 (1993), 327
- [28] Q.Nguyen, S.Sanghera, P.Pureza, F.H.Kung, I.D.Aggarwal, *J.Am Ceram. Soc.* 85, (2002) , 2849
- [29] Sanghera et al., *United States Patent number: 5,779,757* (1998)
- [30] A.M.Efimov, “*Refractive index data treatment for TAS glass*”, Septemeber 16, (2003), private communication

CHAPITRE II :

DES GUIDES D'ONDES PLANAIRES POUR CANALISER LA LUMIERE

1. Généralités

Parmi les configurations guidantes, la fibre optique est la plus connue, développée et utilisée (spécialement dans les télécommunications) comme composant optiquement guidant pouvant servir de capteur optique (SPR fiber optic probe, commercialisée par BIAcore). La recherche en optique guidée à base de verres de chalcogénures suit cette même tendance et touche essentiellement la propagation de la lumière dans des fibres optiques.

Cependant, pour répondre aux besoins de miniaturisation, la technologie moderne s'est orientée vers la réalisation de composants optiques intégrés, déposés sur une même puce et interconnectés entre eux par des guides d'onde. Les guides d'onde planaires dopés ou non dopés sont intéressants à plusieurs points de vue : coût de production peu élevé, faible encombrement des dispositifs et possibilité de coupler des fonctions actives et passives au sein d'un même composant : amplificateur, détecteur, ... Ces applications nécessitent un confinement maximum de la lumière et un bon recouvrement des faisceaux laser au cours de la propagation dans le milieu actif, l'utilisation des guides d'onde canaux s'est donc imposée permettant ainsi d'éviter les problèmes liés à la dispersion de la lumière. Les avantages des capteurs optiques bio-chimiques peuvent être significativement améliorés lorsque cette approche est utilisée dans un schéma intégré.

L'intégration offre des avantages additionnels tels la robustesse, la fiabilité et la simplicité de l'alignement des éléments optiques individuels. Utilisant des fibres optiques pour guider la lumière en entrée et sortie du guide planaire, une analyse déportée est également possible. De plus, les pertes optiques ne sont pas nécessairement un inconvénient majeur pour l'optique intégrée puisque les chemins optiques sont relativement réduits en capteur optique intégré, comparativement aux fibres optiques.

Un élément clé en optique intégrée est donc, tout d'abord, la fabrication de guide planaire permettant le confinement de la lumière seulement suivant l'axe y . Cette structure difficilement utilisable comme telle constitue la première étape vers l'optique intégrée, elle présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre pour pouvoir étudier les phénomènes mis en jeu lors de la formation du guide d'onde canalisé. Ce dernier permet, quant à lui, le confinement de la lumière dans les deux directions de l'espace (x,y) . Les guides planaires se déclinent ainsi en guides plans (bidimensionnels) ou en guides canalisés (tridimensionnels).

Les deux types de géométrie sont présentés de façon schématique sur la Figure 1.

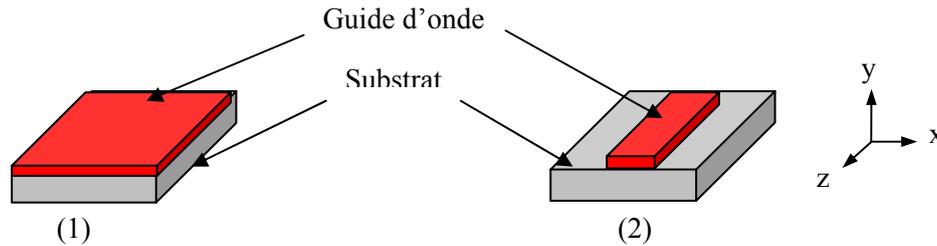


Figure 1 : Guide plan (1) et guide canalisé (2)

Dans le domaine de l'optique intégrée pour les capteurs biochimiques, les Silicon-on-Insulator (SOI) apparaissent actuellement comme un matériau très intéressant et sont largement étudiés pour des circuits photoniques hautement intégrés [87, 88]. Leur contraste d'indice élevé permet de considérer des guides d'ondes de dimension extrêmement réduite pour guider et contrôler la lumière dans des échelles très faibles. Ainsi, diverses fonctions peuvent être intégrées sur une puce et couplées éventuellement avec des effets plasmoniques [89]. La propriété clé de ces types de guides est la distribution des modes guidés : une grande portion de la lumière est concentrée en dehors du cœur du matériau, les rendant efficaces pour une détection des changements environnementaux. Des géométries variées incluant des interféromètres de type Mach-Zehnder (MZ) ou des résonateurs de type « ring » ont été ainsi réalisés avec des performances diverses.

Tout dernièrement, dans l'objectif de contourner des problèmes de sensibilité et de stabilité, des biocapteurs optiques ont été développés pour des plateformes microniques à base de Si/SiO₂/Si₃N₄ (2μm/75nm) de micro et nano-dimension, s'appuyant sur une technique de microfluidique suivant une nouvelle méthode de fabrication de microcanaux de type 3-D utilisant le polymère SU-8 comme matériau structurant. Les pertes sur des interféromètres Mach-Zehnder de 200 nm d'épaisseur à 633 nm sont de l'ordre de 0,15dB/cm en mode TM et 0,3dB/cm en mode TE avec des pertes à l'injection de l'ordre de 6 et 3 dB/cm. La plus basse variation de l'indice de réfraction détectable par l'interféromètre MZ est de $\Delta n = 10^{-7}$ (pour la polarisation TM) [90].

D'une façon générale, suivant l'interaction produite entre le milieu récepteur et la sonde lumineuse, les capteurs peuvent être basés sur la modulation d'intensité, l'absorption du mode de propagation à travers le guide, la modulation de la longueur d'onde, la modulation de phase sensible à la variation de l'indice de réfraction pendant la mesure. Les chalcogénures avec leurs hauts indices de réfraction et leurs propriétés physiques intéressantes (luminescence, photosensibilité, haut indice de réfraction non linéaire, transparence du visible au moyen IR) rentrent pleinement dans le cadre de ces études d'intérêts et possèdent des atouts majeurs pour l'ensemble des différents types de capteurs optiques.

Les travaux de recherche, dans le domaine des couches minces en verres de chalcogénures pour l'optique, sont très diversifiés et de nombreuses compositions ont été ou sont étudiées, déposées essentiellement par évaporation thermique, pulvérisation cathodique ou ablation laser. Le Tableau 1 résume les principales compositions étudiées par différents laboratoires ainsi que la méthode de déposition utilisée. A la vue du nombre important de publication dans le domaine des couches minces de chalcogénures, cette liste est loin d'être exhaustive mais permet d'avoir un rapide aperçu des principales équipes impliquées dans le développement des guides planaires.

Composition	Technique de dépôt	Equipe De Recherche	Référence
Ge-S	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[M.Frumar, 1]
	CVD	Université de Surrey, Royaume-Uni	[R.J.Curry, 2]
		Université Southampton, Royaume-Uni	[C.C.Huang, 3]
	Evaporation	Université de Sofia, Bulgarie	[B.Monchev, 4]
Ge-Sb-S	Evaporation	MIT & Université de Clemson, Etats-Unis	[J.Hu, 5]
	Pulvérisation	Université de Rennes 1, France	[M.Anne, 23]
Ge-Sb-Se	Pulvérisation	Université de Montpellier II, France	[V.Balan, 7]
	Evaporation	Université de Bethlehem, Etats-Unis	[A.Ganjoo, 9]
	Evaporation	Université de Sofia, Bulgarie	[Z.G.Ivanova, 10]
Ge-As-Se	Pulvérisation	NRL, Etats-Unis	[D.A.Turnbull, 11]
	Ablation laser	CUDOS, Canberra, Australie,	[Y.L.Ruan, 12]
Ge-As-S-Se	Pulvérisation	Université de l'Illinois, Etats-Unis	[S.Ramachandran, 13]
As-S	Ablation laser	Université de Shiraz, Iran	[A.Zakery, 14]
	Ablation laser	CUDOS, Canberra, Australie,	[Y.L.Ruan, 12]
	Evaporation	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[M.Krbal, 15]
	Spin coating	Université de Pardubice, Rép Tchèque	[T.Kohoutek, 17]
As-Se	Evaporation	Université de Montpellier II, France	[C.Vigreux, 16]
	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[M.Frumar, 1]
As-S-Se	Spin coating	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[T.Kohoutek, 17]
	Evaporation	Université de Laval, Canada & USA	[C.Lopez, 18]
Te-As-Se	Pulvérisation	Université de Montpellier II, France	[C.Vigreux, 19]
	Evaporation	Université de Montpellier II, France	[M.Krbal,15]
Ga-La-S	Ablation laser	Université Southampton, Royaume-Uni	[D.S.Gill,20]
	Pulvérisation		[K.E.Youden, 21]
	Spin coating	Université de Surrey, Royaume-Uni	[R.J.Curry, 2]
Ga-Ge-S	Evaporation	Université de Sofia, Bulgarie	[Z.Ivanova, 22]
Ga-Ge-Sb-S	Pulvérisation	Université de Rennes1, France	[M.Anne, 23]
	Ablation laser	Université de Pardubice, Rép. Tchèque	[V.Nazabal, 24]

Tableau 1 : Récapitulatif des principales compositions étudiées pour réaliser des couches minces et leurs techniques de dépôt.

Comparativement et même si les premières études pour évaluer les potentialités des films de chalcogénures en optique intégrée datent des années 1975-1980, l'intérêt des équipes de recherche pour les couches minces de chalcogénures dans le domaine des capteurs (bio)chimiques est récent (fin des années 90) et les guides d'onde planaires utilisés pour la détection biochimique ne sont que relativement peu présents dans la littérature. Jusqu'ici, dans le cadre des guides optiques en chalcogénures, une seule publication issue du MIT a fait état d'un démonstrateur basé sur un microfluidique où l'absorption par un analyte (N-méthylaniline) du signal se propageant dans un film $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ (film de 400 nm d'épaisseur, 2,3 dB/cm à $1,55\mu\text{m}$) est enregistrée en fonction de sa concentration. La géométrie du composant utilisée reste de taille micrométrique et la sensibilité limite du système est relativement faible, une concentration minimale d'environ 0,7% est nécessaire à une bonne détection. Pour augmenter le signal de sortie du capteur, un signal d'entrée de plus forte puissance serait nécessaire, avec des pertes intrinsèques plus faible et un large champ évanescent.

Le Tableau 2 donne quelques résultats obtenus par différentes équipes travaillant sur cette thématique.

Système	Méthode de dépôt//technique de détection	Objectifs – Résultats	Références
Ge-S	Evaporation// absorption chimique de l'analyte	Détection de vapeurs d'eau, d'éthanol, d'acétone par modification de la fréquence du cantilever	[B.Monchev, 4]
Ge-Sb-S	Evaporation//transmission optique	Intégration d'un capteur microfluide pour la détection d'un liquide, le N-méthylaniline	[J.Hu, 5]
Ge-Sb-Se	Pulvérisation cathodique// membrane ionosélective	Microcapteur ISFET sélectifs à l'ion Cu^{2+} - limite de détection entre 2 et $4.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$	[O.Valls, 6]
Ge-Sb-Se	Evaporation//onde évanescente	Fonctionnalisation de surface pour la détection d'un pathogène	[C.Yu,25; A.Ganjoo,9]
As-S	Evaporation	Détection d'une bactérie (bactériorhodopsine) par spectroscopie Raman	[A.Pope, 26]
	Ablation laser	Détection de métaux lourds dans l'eau par mesure potentiométrique	[J.P.Klock,27; J.Schubert,28; Y.Mourzina,29]
Te-As-Se	Evaporation Pulvérisation	Détection d'exo-planètes pour l'interférométrie spatiale	[C.Vigreux, 19]
Ag-Se-Te	Electrodéposition	Détection d'ions CN^- par membrane	[N.T.Neshkova, 30]

Tableau 2 : Utilisation des guides d'onde planaires ou films de chalcogénures en tant que capteur chimique.

L'objectif de ce chapitre est de démontrer la faisabilité de mise en forme des verres de chalcogénures, en guides planaires et/ou canalisés à faibles pertes optiques afin de pouvoir être utilisés à terme dans le domaine de la détection bio-chimique. Le choix des matériaux s'est orienté vers les sulfures afin d'optimiser les paramètres de dépôts par une caractérisation optique, structurale et spectroscopique

rendue plus aisée par la transparence de ces verres dans une partie du visible. Une ouverture vers des matériaux permettant une transmission plus étendue dans le moyen IR sera abordée en fin de chapitre.

Dans un souci de compréhension de l'optique intégrée, une première partie de ce chapitre résumera les principes de guidage en décrivant la propagation de la lumière dans un guide d'onde planaire et en indiquant de manière concise les équations caractéristiques aux modes guidés sous une géométrie plane ou tridimensionnelle.

La présentation des deux techniques de fabrication des guides planaires - pulvérisation cathodique et ablation laser - ainsi que les différentes caractérisations réalisées sur les couches minces feront l'objet de la seconde partie. La troisième partie présentera les techniques de réalisation de guides canaux et leurs propriétés chimiques, morphologiques et optiques.

2. Propagation de la lumière dans un guide d'onde planaire

Le principe du guidage optique est de contraindre un champ électromagnétique à se propager dans une direction donnée tout en gardant ce champ confiné dans un espace restreint par réflexion totale du champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux d'indices différents. Un confinement du champ peut être obtenu dans une direction avec un guide plan (Figure 2) et dans deux directions avec un guide confiné.

Un guide d'onde plan peut être défini comme un film diélectrique d'indice n_c et d'épaisseur d entouré par deux milieux moins réfringents appelés substrat (n_s) et superstrat (n_{sp}) (voir Figure 2). Le superstrat d'un guide non recouvert correspond à l'air ($n_{sp}=1$).

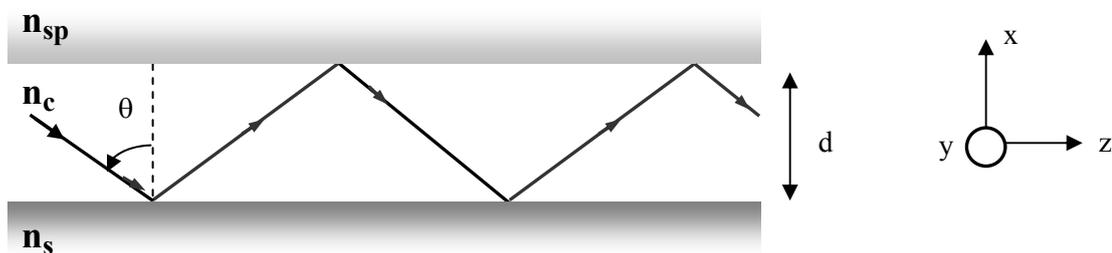


Figure 2 : Représentation géométrique d'un mode guidé suivant la direction z d'un guide d'onde plan.

On distingue deux types de guides d'onde :

- les guides à saut d'indice : n_c constant sur toute l'épaisseur du film
- les guides à gradient d'indice : n_c varie avec l'épaisseur

Dans le cadre de cette présentation, nous limiterons notre étude aux guides à saut d'indice. Le cas des guides à gradient d'indice se rencontre lors d'étude des guides réalisés par échange ionique.

Il existe actuellement deux approches qui permettent d'étudier la propagation de la lumière dans un guide :

- une description géométrique basée sur la théorie des rayons lumineux
- une description ondulatoire décrite par les équations de Maxwell

2.1. Description de la propagation par l'optique géométrique

L'optique géométrique permet de résoudre en première approximation le problème de la propagation de la lumière dans les guides d'onde plans. L'optique géométrique permet d'appréhender le guidage optique en prenant l'image physique d'une onde se réfléchissant totalement aux interfaces et interagissant sous certaines conditions de manière constructive.

Ainsi la lumière se propage dans la direction de l'axe z par réflexion totale ou partielle sur les deux interfaces limitant la structure guidante d'épaisseur d suivant les lois de Snell-Descartes. Cette propagation est représentée sur la figure 2.

Dans le cas général d'un guide planaire asymétrique, la réflexion totale du signal n'est possible que si l'angle de propagation de l'onde est supérieur aux angles critiques θ_{sp} et θ_s définis par :

$$\theta_{sp} = \arcsin\left(\frac{n_{sp}}{n_c}\right) \quad (\text{II.1}) \quad \theta_s = \arcsin\left(\frac{n_s}{n_c}\right) \quad (\text{II.2})$$

Cette condition implique donc l'existence d'une distribution angulaire discrète de guidage et génère par conséquent un nombre limité de rayons candidats à la propagation. On les appelle les modes guidés. Le nombre de modes guidés est d'autant plus important que la différence d'indice de réfraction entre le guide et le substrat, ainsi que la largeur du guide sont grandes.

En assimilant le rayon lumineux à une onde plane, son vecteur \vec{k} , caractéristique de la propagation est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde et est défini par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_c = k_0 \cdot n_c = \frac{\omega}{V_c} \quad (\text{II.3})$$

avec λ et λ_0 : longueurs d'onde dans le guide et dans le vide respectivement
 k et k_0 : vecteurs d'onde dans le guide et dans le vide respectivement
 V_c : vitesse de propagation dans le guide
 ω : fréquence de propagation du signal

Les angles d'inclinaison θ_m , pour lesquels il y a guidage de la lumière, correspondant à un nombre de valeurs discrètes de la constante de propagation β_m définie par l'équation (II.4).

$$\beta_m = \frac{\omega}{V_p} = k_0 n_c \sin \theta_m \quad (\text{II.4})$$

avec θ_m : angle de propagation du mode m
 V_p : vitesse de phase du mode guidé m

La distribution des champs électromagnétiques, et donc de l'énergie véhiculée par les modes, dans les trois milieux constitutifs du guide ne peut être obtenue par cette théorie. La description par l'optique géométrique n'est rigoureuse que dans le cas où les dimensions caractéristiques du guide sont grandes devant la longueur d'onde. Dans le cas de la plupart des dispositifs en optique intégrée, il est donc nécessaire d'utiliser les équations de Maxwell pour décrire correctement la propagation le long du guide.

2.2. Description de la propagation par l'optique ondulatoire

Cette approche prend en compte les déphasages induits lors des réflexions aux interfaces du guide ainsi que les effets liés à la longueur d'onde du signal. Le rayon lumineux, se déplaçant selon la direction z du guide, correspond à une onde électromagnétique plane composée d'un vecteur champ électrique \vec{E} et d'un vecteur champ magnétique \vec{H} . Ces deux vecteurs sont perpendiculaires entre eux à la direction z . Les champs sont liés par les équations de Maxwell qui, dans un diélectrique isotrope et sans perte, s'expriment comme suit :

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{d\vec{H}}{dt} \quad (\text{II.5}) \quad \text{div}\vec{E} = 0 \quad (\text{II.7})$$

$$\text{rot}\vec{H} = \varepsilon \frac{d\vec{E}}{dt} \quad (\text{II.6}) \quad \text{div}\vec{H} = 0 \quad (\text{II.8})$$

avec μ_0 : perméabilité du vide
 ε : permittivité diélectrique du milieu

En tenant compte de l'invariance suivant la direction Oy , la résolution des équations de Maxwell permet de grouper les solutions couplées en deux systèmes. Pour chaque système de solution les champs \vec{E} et \vec{H} sont dans des états de polarisation orthogonaux.

- les modes transverses électriques TE (\vec{E} est parallèle à l'interface, $E_z = 0$, solution en considérant les composantes E_y, H_x, H_z seulement)

- les modes transverses magnétiques TM (\vec{H} est parallèle à l'interface $H_z = 0$, intervention des composantes H_y, E_x, E_z),

La prise en compte des relations de continuité aux interfaces du champ électromagnétique transversal conduit à l'équation de dispersion générale suivante :

$$2\pi d \sqrt{k^2 n_c^2 - \beta^2} = \arctan \left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k^2 n_{sp}^2}{k^2 n_c^2 - \beta^2}} \right) + \arctan \left(\sqrt{\frac{\beta^2 - k^2 n_s^2}{k^2 n_c^2 - \beta^2}} \right) + m\pi \quad (\text{II.9})$$

On appelle mode guidé un champ électromagnétique dont la constante de propagation β_m est solution de l'équation II-9. L'entier m traduit le fait que la constante de propagation β ne peut prendre qu'un nombre discret de valeurs. On associe généralement à cette constante l'indice effectif n_{eff} par la relation $n_{eff} = \beta_m/k_0$. Ainsi, on considère que l'indice de la couche guidante vu par le mode correspond à cet indice effectif n_{eff} compris entre n_c et n_s .

Les faisceaux polarisés rectilignement, TE ou TM, sont les seuls faisceaux qui conservent leur polarisation lors d'une réflexion totale ou partielle dans un guide. Un mode guidé sera forcément polarisé rectilignement sur l'une ou l'autre de ces deux polarisations. Ainsi en considérant l'équation

de dispersion II.9, chaque mode guidé d'ordre m , composé à la fois d'un mode TE et d'un mode TM, doit vérifier les équations de dispersion du guide plan exprimées ci-dessous :

Pour la polarisation TE :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sp}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (\text{II.10})$$

Pour la polarisation TM :

$$m = \frac{2d}{\lambda} \sqrt{(n_c^2 - n_{eff}^2)} - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{n_c^2}{n_s^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_s^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) - \frac{1}{\pi} \arctan \left(\frac{n_c^2}{n_{sp}^2} \sqrt{\frac{n_{eff}^2 - n_{sp}^2}{n_c^2 - n_{eff}^2}} \right) \quad (\text{II.11})$$

avec : d : épaisseur du guide
 n_c : indice de la couche
 n_{eff} : indice effectif
 n_{sp} : indice du superstrat
 n_s : indice du substrat

Pour un guide défini par les paramètres (n_s , n_c , n_{sp} et d) dans lequel on veut propager un signal de longueur d'onde λ , on distingue deux cas :

- le guide multimode qui admet plusieurs modes guidés. Les équations de dispersion (II.10) et (II.11) conduisent à des solutions pour chaque valeur de m .
- le guide monomode qui n'admet qu'un seul mode guidé. Les équations de dispersion (II.10) et (II.11) conduisent à une solution unique pour $m=0$.

Plus précisément, pour chaque valeur de m , il existe une valeur minimale de d , appelée épaisseur de coupure et notée d_c^m , correspondant à l'apparition du mode m qui peut alors se propager dans le guide planaire. Cette épaisseur de coupure est déterminée théoriquement en considérant $n_{eff} = n_s$ dans l'équation de dispersion. En toute rigueur, il faut également tenir compte de la dispersion de l'indice de réfraction dans la formule. Dans le cas des modes TE, l'épaisseur de coupure est ainsi défini comme suit :

$$d_c^m = \frac{m\pi + \arctan \left(\frac{n_c^2}{n_{sp}^2} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_{sp}^2}{n_c^2 - n_s^2}} \right)}{k \sqrt{n_c^2 - n_s^2}} \quad (\text{II.12})$$

Par résolution de l'équation de dispersion, la constante de propagation du mode est déterminée pour une structure optogéométrique donnée. Une fois l'indice effectif calculé, l'expression des champs électromagnétiques dans l'une ou l'autre des polarisations est déterminé et le profil du champ associé au mode est alors défini. A titre d'illustration, la forme de l'intensité du champ électrique associé aux trois premiers modes TE d'une structure symétrique est donnée sur la Figure 3. D'après ces profils

d'amplitude, l'intensité du champ électromagnétique se répartit différemment dans la couche de coeur suivant le mode envisagé.

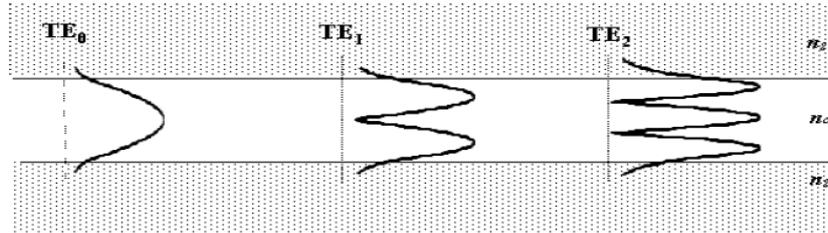


Figure 3: Profils de l'intensité du champ électrique de différents modes TE dans un guide plan symétrique.

2.3. Evaluation des dimensions d'un guide planaire ou canalisé pour l'étude de faisabilité d'un micro-capteur opto-(bio)chimique en verre de chalcogénures

L'objectif de ce paragraphe est de mieux définir le cadre dans lequel doit s'inscrire l'étude d'élaboration de couches minces de chalcogénures et la fabrication de guides d'ondes planaires et canalisés en terme d'épaisseur déposée, de contraste d'indice, de nature de substrat, d'épaisseur gravée... Dans cette étude, nous nous sommes bornés à considérer, comme application visée, les capteurs à champ évanescent parmi les principaux types de capteurs optiques même si la luminescence potentielle des couches minces dopées terres rares peuvent laisser présager d'autres modes de détection.

Un des objectifs finaux de développement de capteurs à champ évanescent est de maximiser la sensibilité de détection. Ce type d'applications tombe généralement dans deux catégories constituées de capteurs homogènes, qui implique une distribution de l'analyte homogène s'étendant sur une distance largement supérieure à la pénétration du champ évanescent et les capteurs de surface pour lequel l'analyte est constitué d'une fine couche de matériaux déposée ou adsorbée à la surface du guide d'onde où l'épaisseur est usuellement plus faible que la pénétration du champ évanescent.

Comme nous avons pu le voir dans le cas des études menées sur les capteurs en fibres de chalcogénures, les applications typiques de capteurs homogènes sont le contrôle de la concentration de gaz et de solution chimique alors que pour les capteurs de surface la majorité du travail est focalisé sur les interactions biomoléculaires à la surface du guide d'onde comme l'adsorption/désorption d'antigène-anticorps.

La sensibilité intrinsèque de ces composants est déterminée par l'interaction du champ électromagnétique du mode guidé dans le guide d'onde planaire avec la cible à analyser [91]. Dans le

premier cas d'un capteur homogène, la proportion de l'intensité du mode en dehors du guidage est maximisée pour l'obtention d'une interaction optimum entre l'analyte liquide ou le gaz, alors que, dans le second cas (capteur de surface), l'amplitude du champ à la surface du guide et sa localisation par rapport à la surface sont les principaux paramètres à considérer.

Dans le cas d'un capteur de surface, l'amplitude importante du champ à l'interface guide d'onde-analyte peut être réalisé avec l'aide d'un guide d'onde fin avec un fort contraste d'indice. Comme l'épaisseur du guide devient fine, le mode devient grandement délocalisé par rapport au cœur du guide, consécutivement la proportion de puissance modale se propageant à la surface en contact avec l'analyte augmente. En addition avec la magnitude du champ électromagnétique surfacique, le champ électromagnétique doit être fortement localisé à l'interface. L'épaisseur de pénétration p dans le milieu ambiant est donné par :

$$p = \frac{\lambda}{2\pi} (N_{eff}^2 - n_c^2)^{-1/2}$$

avec : N_{eff} l'indice de réfraction effectif du mode guide et n_c l'indice de réfraction du milieu

Suivant cette relation, la localisation du champ proche de la surface tire bénéfice d'un large contraste d'indice de réfraction.

De plus il est important de maximiser la proportion du champ évanescent provenant du cœur guidant du côté de l'analyte comparativement à celui se propageant sur la partie correspondant au substrat. Dans la plupart des applications pratiques des capteurs où l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'indice de réfraction du milieu ambiant (correspondant au superstrat), la sensibilité est une fonction croissante de la symétrie du guide. Elle est donc renforcée par l'utilisation d'un substrat présentant un fort contraste d'indice de réfraction par rapport à la couche guidante (SiO_2 par exemple).

Dans le cas d'une analyse homogène comme nous avons déjà pu le mentionner un déplacement dans le domaine du moyen IR permet d'étendre la profondeur de pénétration et un guide présentant un contraste d'indice plus faible avec le substrat peut alors également être souhaité, tout en préservant plutôt une propagation de type multimodes. Un compromis atteignable par une simulation des caractéristiques opto-géométriques du guide doit donc être trouvé suivant le type d'application visée.

Afin de mieux se rendre compte des conditions de propagation monomode et multimodes, deux types de structures ont été considérés dans le cas des guides planaires. Soit une couche mince déposée sur un substrat de type Si/SiO₂ ou sur une autre couche mince de verre. Les paramètres à considérer sont alors les suivants $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$, $n_{sp} = 1$, $n_c = 2,2468$ et $n_s = 1,4474$ ($\Delta n = 0,8$) ou $n_s = 2,2380$ ($\Delta n = 9.10^{-3}$) respectivement, pour permettre une estimation du nombre de mode se propageant suivant l'épaisseur de la couche (Figure 4).

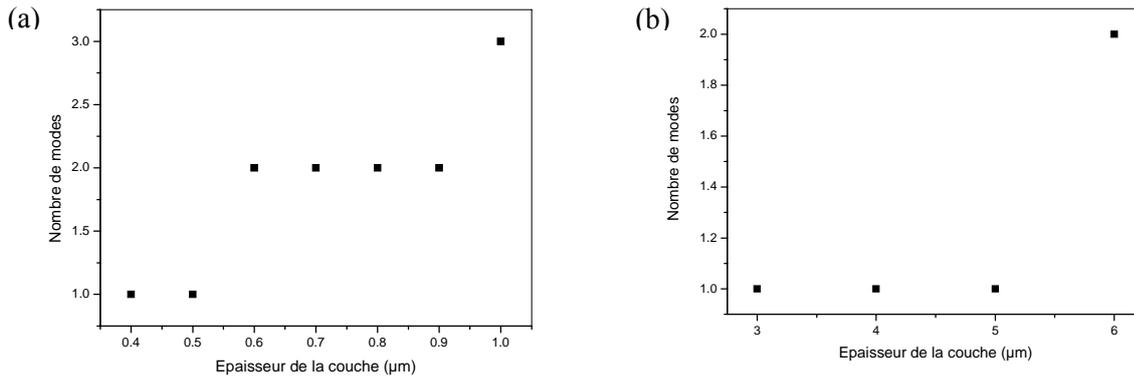


Figure 4 : Nombre de modes TE en fonction de l'épaisseur d'un guide planaire déposée sur un substrat SiO₂/Si (a) et sur un substrat d'indice de réfraction proche de la couche guidante (b) à 1,55μm.

Etant donné la complexité des structures, la résolution analytique des équations de Maxwell pour la détermination des profils des modes est impossible dans le cas des guides tridimensionnels. Diverses méthodes numériques sont alors utilisées, on peut citer à titre d'exemple : la méthode des éléments finis, la méthode des équations intégrales et la méthode de l'adaptation du mode [31]. Les simulations mènent à des valeurs de constantes de propagation différentes suivant la méthode utilisée, bien que ces méthodes soient considérées comme rigoureuses. La méthode des indices effectifs, que nous avons employée, est basée sur une approche analytique simple. Cette méthode souvent utilisée pour les calculs de modes propres ou pour les calculs de propagation de modes, consiste à décomposer une structure 3D en une structure 2D. On considère le guide tridimensionnel comme constitué de deux guides planaires dans le plan (xOy) puis (yOz). Le modèle de l'indice effectif considère tout d'abord le guide rectangulaire (Figure 5) comme trois portions distinctes de guides plans infinis selon la direction Oy (Figure 5).

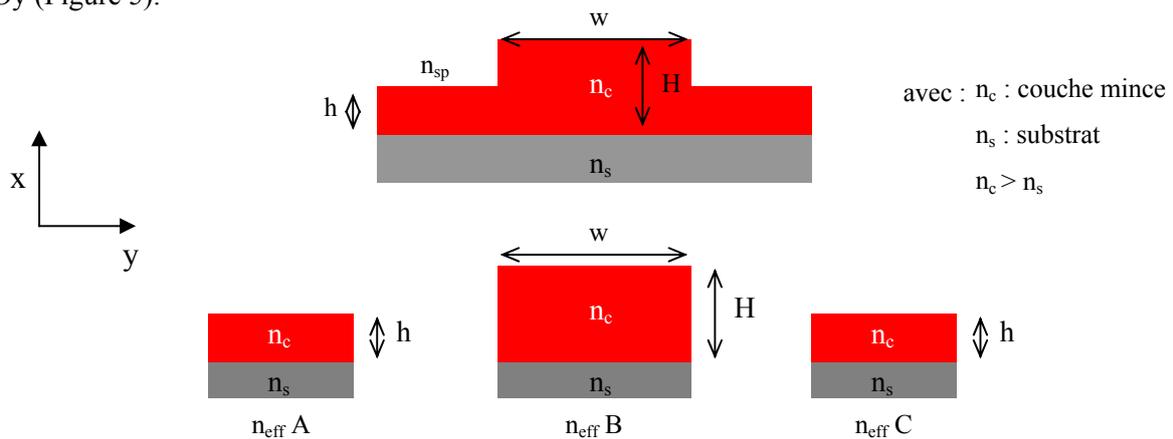


Figure 5 : Illustration d'un guide canal chargé par une arête et visualisation de la méthode de l'indice effectif.

Dans un premier temps, on solutionne l'équation II.10, pour un mode TE, pour chacune des trois portions planes, ce qui nous donne leur indice effectif n_{eff} respectif ($n_{\text{effA}} = n_{\text{effC}}$). Puis, dans un deuxième temps, considérant l'indice effectif respectif des trois portions dont le guide est illustré Figure 6, on résout l'équation caractéristique II.13 issue de l'équation II.11 dans laquelle il faut remplacer n_{sp} , n_c , n_s et h (ou H) respectivement par n_{effA} , n_{effB} , n_{effA} et w , ainsi l'indice effectif final (N_{eff}) est déterminé.

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_o} w \sqrt{n_{\text{effB}}^2 - N_{\text{eff}}^2} - 2 \arctan\left(\frac{n_{\text{effB}}^2}{n_{\text{effA}}^2} \sqrt{\frac{N_{\text{eff}}^2 - n_{\text{effA}}^2}{n_{\text{effB}}^2 - N_{\text{eff}}^2}}\right) \quad (\text{II.13})$$

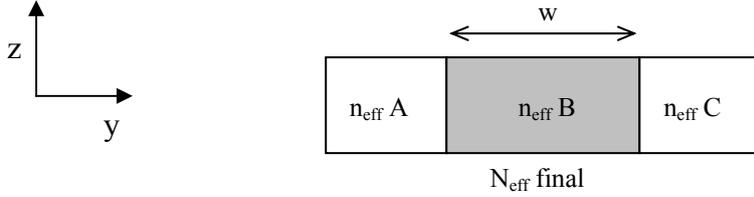


Figure 6: Visualisation de l'indice effectif final d'un guide canal chargé par une arête.

Cette procédure à deux étapes de calculs donne des résultats d'une précision valable dans la plupart des applications. Les simulations effectuées ont été utilisées pour donner un aperçu du nombre de modes guidés pour une configuration particulière et également pour permettre d'obtenir les paramètres de largeur de guide (w) et profondeur de gravure ($H-h$) afin de définir les caractéristiques optogéométriques d'un guide monomode. La simulation d'un guide monomode nous permettra de remonter aux pertes minimales que nous sommes en droit d'attendre pour une telle structure et nous permet également de déterminer les conditions limites au delà desquelles le système commence à pouvoir propager plusieurs modes. Même si pour une utilisation en tant que capteur, un guide multimodes est souvent nécessaire, un guide monomode peut simplifier grandement les interprétations pour tendre vers une configuration de type Mach-Zender et ainsi augmenter la sensibilité du système.

De plus comme nous le verrons dans le chapitre IV, l'utilisation d'un guide monomode peut également s'avérer pertinent dans le cas d'une utilisation en SPR.

Afin de définir l'épaisseur du guide pour obtenir un guidage monomode en considérant une largeur de guide $w = 3\mu\text{m}$, la résolution de la relation de dispersion normalisée (en mode TE) est nécessaire et peut s'écrire de façon simplifiée en reprenant les équations de dispersion précédentes comme suit [31] :

$$V\sqrt{1-b} = m\pi + \arctan \frac{\sqrt{b}}{\sqrt{1-b}} + \arctan \frac{\sqrt{b+a}}{\sqrt{1-b}}$$

avec :

$$V = k_0 h \sqrt{n_c^2 - n_s^2}$$

$$b = \frac{N_{eff}^2 - n_s^2}{n_{sp}^2 - n_s^2}$$

$$a = \frac{n_s^2 - n_c^2}{n_{sp}^2 - n_s^2}$$

Les calculs ont été appliqués à nos films minces, pour $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$ en prenant $n_c=2,2468$, $n_{sp}=1$ et $w = 3\mu\text{m}$. Dans le cas d'une couche mince déposée sur substrat Si/SiO₂ ($n_s=1,4474$ et $\Delta n= 0,8$), on obtient : $H_{\text{max}} = 0,5 \mu\text{m}$ et $h/H > 0,5$.

Ces conditions opto-géométriques d'obtention d'un guide monomode sont difficiles à obtenir. Afin d'obtenir une souplesse dans ces paramètres, une couche de confinement est déposée entre le substrat et la couche guidante. Cette couche possède un indice de réfraction = 2,2380 ($\Delta n= 9.10^{-3}$), les paramètres opto-géométriques alors obtenus sont alors $H_{\text{max}} = 5 \mu\text{m}$ et $h/H > 0,5$.

Donc pour résumé :

- Dans le cas de capteur surfacique une configuration de type substrat Si/SiO₂ avec une épaisseur de couche de l'ordre de 500nm et une gravure de l'ordre de 250 nm est donc à considérer pour un confinement latéral du champ.
- Pour un capteur homogène, des épaisseurs plus importantes de l'ordre de 5 μm peuvent être déposées sur un substrat d'indice de réfraction proche de la couche et une gravure jusqu'à 2,5 μm au maximum est à envisager pour obtenir un guidage monomode pour une largeur considérée très faible afin de permettre une extension du champ en dehors du guide.

3. Elaboration de couches minces

Plusieurs techniques sont disponibles pour produire des guides d'onde : l'échange ionique, l'évaporation thermique, l'ablation laser, la pulvérisation cathodique, le dépôt sol-gel, la CVD...

Dans ce qui suit, nous allons exposer brièvement les principes de fonctionnement de trois techniques de déposition physique les plus couramment citées dans la littérature pour la réalisation de couches minces de verres de chalcogénures, à savoir l'évaporation thermique, l'ablation laser et la pulvérisation cathodique, en soulignant les avantages et les difficultés rencontrées dans leur mise en œuvre.

3.1. L'évaporation thermique

Il existe plusieurs méthodes d'évaporation plus ou moins complexes dont la plus simple est l'évaporation par effet Joule. Dans ce cas, le matériau à déposer (la cible) est placé dans un creuset et chauffé jusqu'à évaporation. Les procédés de chauffe sont multiples : résistif, bombardement électronique, induction ou par un faisceau laser. Le processus se fait sous un vide secondaire pour que les atomes évaporés ne subissent aucune collision. Le matériau ainsi évaporé va par la suite se déposer sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible.

La majorité des travaux sur les couches minces en verres de chalcogénures utilisent cette technique. Un grand nombre de travaux concernent les systèmes As-S [33], As-S-Se [34, 35, 36], Ge-As-Se [37, 38] (cf. Tableau 1). Dans la plupart des cas, l'étude a été majoritairement effectuée dans le but de caractériser les propriétés optiques des couches minces.

Cependant, cette méthode simple à mettre en œuvre et permettant de grandes vitesses de dépôt, n'offre généralement pas aux couches, une très bonne adhérence et il existe des problèmes de stoechiométrie pour les matériaux déposés à partir de source multi-élément. Le problème réside dans la faible énergie des atomes évaporés lors de leur condensation sur le substrat [39]. Pour augmenter cette énergie et ainsi améliorer la qualité du dépôt, des techniques d'évaporation thermique assistée par faisceau d'ions (Ion Beam Assisted Deposition) ont été mises en place. La technique de dépôt reste donc l'évaporation de la cible à laquelle s'ajoute le bombardement par le faisceau d'ions énergétiques sur la couche mince en cours de croissance. Cet apport d'énergie facilite ainsi la formation de liaisons chimiques entre la couche et le substrat d'où une meilleure adhérence que lors d'une simple évaporation. Cela permet aussi d'obtenir des couches minces avec une microstructure moins colonnaire, améliorant ainsi les propriétés mécaniques, optiques et électriques.

3.2. L'ablation laser (Pulsed Laser Deposition- PLD)

Cette technique a été proposée par l'équipe de Bell Core [40] et rapidement appliquée par d'autres groupes (cf. tableau 1). Il s'agit encore d'une évaporation sous vide, l'énergie étant apportée par l'impact d'un faisceau laser de puissance élevée, typiquement laser excimère ou laser YAG. La surface du matériau à évaporer est ainsi éjectée sous l'impact d'un faisceau laser, il se forme localement une "plume" de plasma et les particules éjectées hors équilibre thermodynamique viennent se condenser sur le substrat. Des lasers pulsés sont généralement utilisés pour obtenir les densités lumineuses nécessaires. Un des principaux avantages de l'ablation laser est de pouvoir transférer la stoechiométrie entre la cible multicomposant et la couche. Ceci est particulièrement important pour des matériaux contenant des éléments volatils tels que le soufre. Cette méthode présente l'avantage de ne nécessiter aucune source thermique polluante à l'intérieur de l'enceinte, ce qui est un avantage très significatif pour les dépôts effectués dans un environnement ultravide. Un des plus gros désavantages de l'ablation laser est la production de micro particules provoquées par les impacts trop brutaux sur la cible.

Youden et al. [21] ont effectué le dépôt de films minces d'une épaisseur de 1 μm dans le système Ga-La-S. De bonnes qualités optiques ont été déterminées malgré une non stœchiométrie par rapport à la cible. Frumar et al. [1] ont rapporté en 2006, les principaux avantages et applications de la PLD pour la réalisation de films en verres de chalcogénures. Des études sur des chalcogénures dopés ont aussi été effectuées. A titre d'exemple, des couches minces du système Ga-Ge-S dopé Er ont été étudiées [40], la stœchiométrie entre la cible et les couches déposées a été conservée et la photoluminescence a pu être détectée à 537 et 553 nm. De même, Nemeč et al. ont fait une étude des propriétés optiques et structurales des couches Ge-Ga-Sb-S dopées Pr et Dy [42, 24].

3.3. La pulvérisation cathodique

Cette technique fonctionne suivant un procédé d'éjection de matériau à la surface d'un solide (cathode) par le bombardement de particules ionisées et énergétiques d'un gaz neutre (ions Ar^+). Par simple choc élastique, les ions transfèrent une partie de leur énergie à un ou plusieurs atomes de la surface de la cible, rompent les liaisons et impriment une quantité de mouvement aux atomes arrachés qui se condensent ensuite sur le substrat (anode). L'arrachage des atomes de surface se produit lorsque l'énergie transférée dépasse l'énergie de liaison [44].

La source des ions est un plasma à décharge luminescente, à l'intérieur d'une enceinte sous vide partiel, où un champ électrique entre l'anode et la cathode vient ioniser et accélérer les atomes d'argon, comme le représente la figure 7. Contrairement à la pulvérisation DC, la pulvérisation RF est réputée pour sa capacité à déposer des couches isolantes et a fortiori semi-conductrices. Cette fréquence alternative permet d'éviter une accumulation des charges à la surface de la cible isolante

aboutissant à l'extinction du plasma. En effet, les électrons secondaires, formés lors de la collision des ions Ar^+ sur la cible isolante, ne peuvent entretenir le plasma. A la fréquence considérée (13,56 MHz), les électrons oscillent à grande fréquence par contre les ions sont quasi-immobiles du fait de leur masse beaucoup plus élevée. Les atomes sont ionisés par les chocs avec les électrons oscillants ce qui réduit la dépendance de la décharge vis à vis de l'émission d'électrons secondaires. La cible isolante n'évacuant pas les charges, il s'ensuit un excès limité de charges négatives créant ainsi une tension négative d'autopolarisation attirant les ions positifs qui vont ainsi pulvériser la cible.

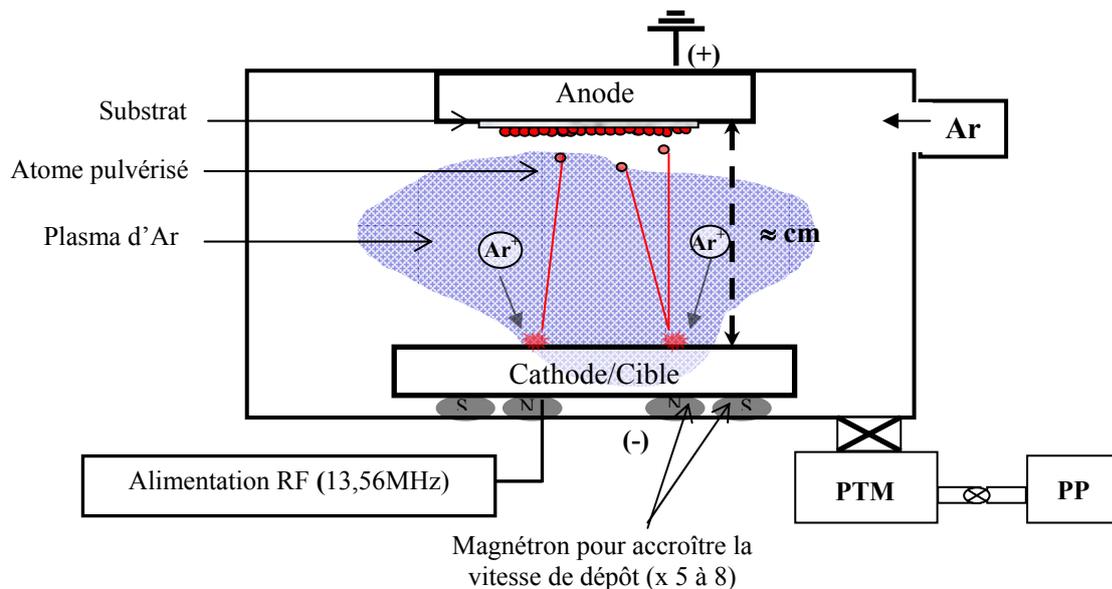


Figure 7 : Schéma d'un dispositif de pulvérisation cathodique

La pulvérisation cathodique a été utilisée pour obtenir des couches de Ge-Se [45], Ge-As-Se [11], Ge-Ga-Sb-S [23]. Les films obtenus ont des compositions proches de celle de la cible, sont adhérents et de bonne qualité.

Les grands avantages de la pulvérisation sont l'obtention d'une qualité optique et morphologique souvent supérieure à celle des films obtenus par simple évaporation ainsi qu'un meilleur transfert de la stoechiométrie. Par contre, les vitesses de déposition sont plus faibles de l'ordre de la dizaine de nm/min car le caractère isolant des verres de chalcogénures impose de travailler avec des puissances réduites.

3.4. Choix de la méthode et des conditions de dépôt

Lors de cette thèse, deux techniques de dépôt ont été utilisées pour réaliser les différents films :

- la pulvérisation cathodique, bâti déjà présent au sein de l'équipe Verres et Céramiques
- l'ablation laser, bâti présent à l'université de Pardubice en République Tchèque

En grande majorité, les différentes caractérisations réalisées sur les couches minces ont été effectuées en parallèle avec des échantillons provenant des deux méthodes afin d'établir une comparaison.

3.4.1. Pulvérisation cathodique

Le dispositif utilisé est une enceinte de pulvérisation cathodique à radiofréquence (13,56 MHz), nos cibles n'étant pas conductrices. Ce bâti fonctionne avec le procédé magnétron, des aimants permanents sont positionnés sous la cible de manière à ce que les lignes de champ soient orientées pour former une boucle au dessus de la cible. Les électrons libres du plasma s'enroulent autour des lignes de champ augmentant la densité électronique au voisinage de la cible. Il en sera de même pour la densité ionique, ce qui a pour effet d'accroître significativement l'intensité du bombardement de la cible. Il en résulte un accroissement significatif de la vitesse de dépôt, la vitesse peut être multipliée par 10 par rapport au procédé diode simple.

La pulvérisation cathodique met en jeu de nombreux paramètres qui interviennent sur les caractéristiques des couches. Les paramètres les plus déterminants pour notre étude et dépendant essentiellement du bâti utilisé se sont révélés être :

- la puissance
- la pression dans l'enceinte
- la distance cible-substrat

Au cours de ces travaux, ces différents paramètres expérimentaux de dépôt ont été déterminés en optimisant un bâti de pulvérisation RF (Leybold Univex 300) possédant deux cathodes magnétron (Plassys) (cf. photographie 1). L'enceinte de dépôt dispose de deux porte-cibles de diamètre de cibles de 50 mm afin de réaliser in situ des dépôts multicouches et un porte-substrat tournant pouvant contenir quatre substrats.



Photographie 1 : Bâti de pulvérisation cathodique au Laboratoire

Dans l'ensemble des études qui ont suivies la calibration du bâti, nous nous sommes placés dans le domaine de pression, de puissance et de distance entre la cible et le substrat permettant un bon compromis entre les différentes propriétés physico-chimiques et morphologiques des couches et des

vitesse de dépôts acceptables pour réaliser des couches entre 1 et 20 μm . Ces paramètres ont été optimisés pour chaque composition vitreuse étudiée:

- la **pression dans l'enceinte** a un effet non négligeable sur la vitesse de déposition provoquant une chute de cette dernière par augmentation de la pression, mais la morphologie des films et leur composition est également influencée par ce paramètre, il faut donc trouver un bon compromis à adapter suivant les temps de dépôts et la composition. Le domaine sélectionné le plus adéquat est ainsi fixé pour une valeur comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} mbar,

- la **puissance** appliquée à la cible varie entre 20-50 W, une puissance plus élevée entraîne la casse de la cible et une puissance plus faible diminue trop fortement la vitesse de déposition. Concernant les propriétés des couches minces, l'abaissement de puissance de 50 à 20 W est peu distinguable au niveau de la stœchiométrie des couches,

- la **distance cible-substrat** influe, aussi, directement sur la vitesse de dépôt, une distance trop élevée diminue trop fortement la vitesse de dépôt et une distance trop faible entraîne la création de défauts de surface. La distance a été fixée à **6 centimètres**,

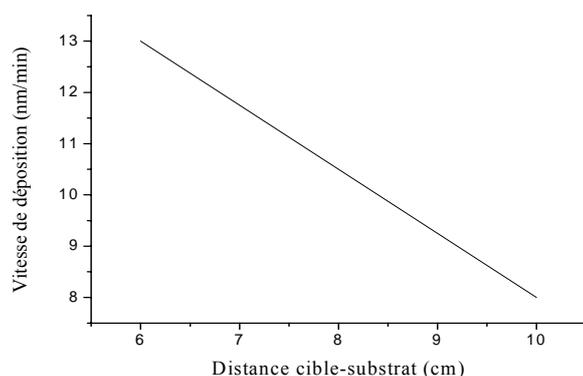


Figure 8: Variation de la vitesse de déposition en fonction de la distance cible-substrat.

- une **pré-pulvérisation** d'une durée de 10 minutes est effectuée avant chaque nouvelle pulvérisation afin de décaper la surface de la cible. La pulvérisation d'une cible formée d'espèces avec des rendements de pulvérisation différents conduit à une phase vapeur plus riche de l'un des constituants. Il en découle donc un appauvrissement de la cible en cet élément. La composition d'équilibre ne sera obtenue qu'au bout d'un certain temps (temps de pré-pulvérisation allongée à 30-45 min lors de la première utilisation de la cible) lorsque la composition superficielle des espèces sera telle que le rendement de pulvérisation combiné à la constitution des espèces par unité de surface aura atteint un équilibre (Figure 9).

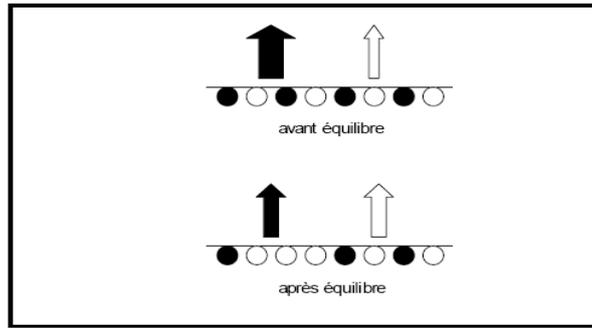
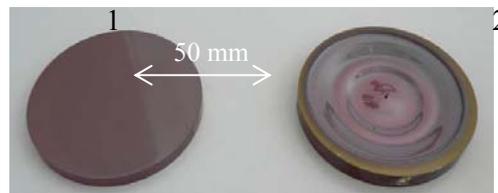


Figure 9 : Pulvérisation préférentielle dans le cas d'une cible formée d'éléments à rendements différents de pulvérisation.

La photographie 2 ci-dessous représente une cible avant (1) et après (2) utilisation.



Photographie 2 : Cible en verre 2S2G avant (1) et après (2) utilisation

Afin de diminuer le nombre de mode, un contraste d'indice de réfraction plus atténuée entre la couche guidante et la couche de confinement de plus bas indice a été étudiée. Cette étude a été réalisée au sein du laboratoire afin de déterminer la composition de cette couche de confinement que l'on nommera « gaine » par analogie avec les fibres [48]. La composition du verre de gaine servant de cible est choisie en fonction de trois paramètres : sa température de transition vitreuse (T_g), le coefficient de dilatation (α) ainsi que l'indice de réfraction (n). La T_g et α doivent présenter des valeurs proches de celles du cœur, l'indice de réfraction sélectionné correspond à un écart d'indice de réfraction inférieur à $5 \cdot 10^{-3}$. Il a donc été retenu de faire varier le Ge et le Ga, afin d'obtenir un verre de gaine de composition : $\text{Ge}_{22}\text{Ga}_3\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$.

Afin d'évaluer la faisabilité d'une structure multicouche, nous avons choisi de procéder par étape. Deux types de structures ont ainsi été réalisés, chacune d'elles susceptible de pouvoir être transformé en guide chargé par une arête (3) ou chargé par un ruban (4). Les schémas de ces structures sont présentés sur la figure 10.

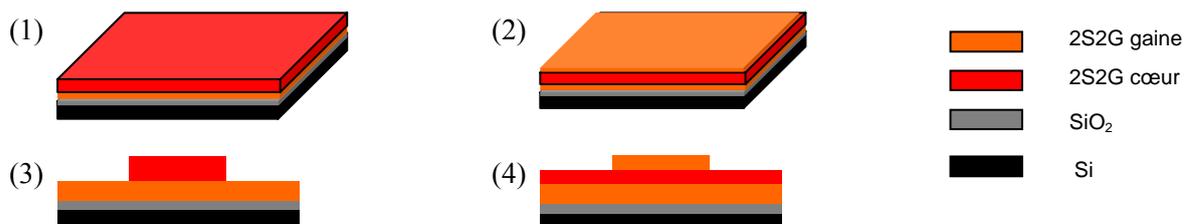


Figure 10: Représentation schématique d'une multicouche cœur/gaine (1) et d'une multicouche gaine/cœur/gaine (2) et d'un guide chargé par une arête (3) ou par un ruban (4).

Une multicouche a aussi été préparée par PLD, la composition de la gaine choisie est différente de celle citée précédemment (composition de la gaine $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{67}$), cet écart plus important entre le cœur et la gaine a été effectué pour permettre d'imager l'interface cœur/gaine par Microscopie Electronique à Balayage. En effet, dans le cas de la PLD, l'enceinte devant être ouverte entre les deux dépôts, il était donc important de pouvoir visualiser l'interface.

3.4.2. Ablation laser (Pulsed Laser Deposition – PLD)

Ce bâti fonctionne avec un laser excimer KrF (248 nm) et une pression dans l'enceinte de $2\text{-}5 \cdot 10^{-6}$ mbar. L'énergie du laser par pulse est de 200 mJ et la fluence du laser est de $1,5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les pulses laser de 30ns sont envoyés directement sur la cible à une fréquence de répétition de 20 Hz. Le diamètre des cibles utilisées ici est de 25 mm. Le porte cible est, comme pour la pulvérisation, fixe, le laser se déplaçant au cours du dépôt pour balayer une surface rectangulaire de $1 \times 1,2 \text{ cm}^2$. Le porte substrat est mobile permettant ainsi une meilleure homogénéité par rotation autour d'un axe excentré par rapport à l'axe de la cible. La distance cible-substrat est imposée à 5 centimètres. La Figure 11 et la photographie 3 présentent le schéma du dispositif utilisé ainsi que les cibles 2S1G avant (1) et après (2) utilisation.

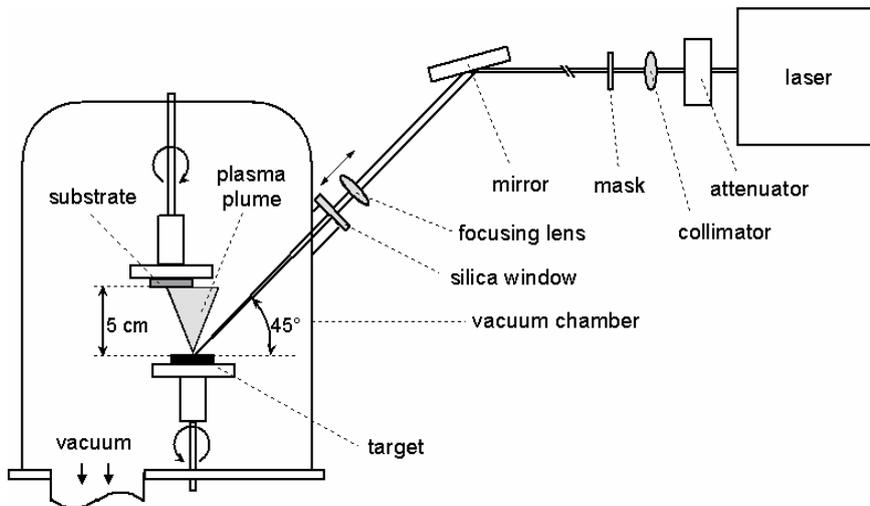
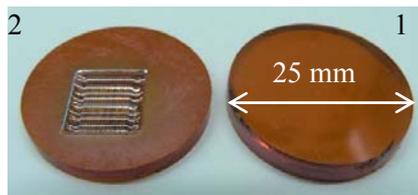


Figure 11 : Schéma d'un dispositif d'ablation laser.



Photographie 3 : Cible en verre 2S1G avant (1) et après (2) dépôt par ablation laser (PLD).

4. Caractérisations des couches minces

Des films à partir de cibles de composition $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S2G) et $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$ (2S1G) ont été déposées par pulvérisation et ablation laser sur différents substrats en fonction des caractérisations désirées :

- lame de verre (corning, du type alumino silicate, épaisseur = 0,7 mm) pour les caractérisations en transmission,
- substrat Silicium (Si) pour les analyses MEB, NanoSIMS,... permettant l'écoulement de charges et ainsi de s'affranchir du caractère isolant de nos matériaux lors de l'analyse,
- substrat Silicium oxydé thermiquement sur 2,3 μm (Si/SiO_2) pour les caractérisations optiques. L'indice de SiO_2 étant inférieur à celui de nos couches, une propagation de la lumière est rendue possible ($n_{\text{SiO}_2} = 1,45$ et $n_{\text{Si}} = 3,4$ à $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$).

Les coefficients de dilatation (α) des substrats utilisés ainsi que ceux de nos verres sont indiqués dans le Tableau 3. Les valeurs de α pour nos verres ont été calculés par thermodilatométrie (montée en température à $2^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 250°C et sous argon).

		α ($\text{K}^{-1} \pm 0,5 \text{K}^{-1}$)
Substrat	Lame de verre	$0,5-10.10^{-6}$
	Silicium	$2,6.10^{-6}$
Verre	2S2G	$15,1.10^{-6}$
	2S1G	$15,6.10^{-6}$

Tableau 3: Coefficient de dilatation des substrats et de nos verres.

4.1. Vitesse, Homogénéité et Reproductibilité des dépôts

Afin d'obtenir des films avec des épaisseurs différentes (de 1 à 20 μm), on joue sur le temps de dépôt. Les vitesses de déposition des films en fonction de la méthode de déposition ont été caractérisées. Les vitesses de dépôt des couches 2S1G et 2S2G sont du même ordre de grandeur et évolue de 6-16nm/min par pulvérisation cathodique suivant les conditions de dépôt sélectionnées. La position de la cible dans le bâti de pulvérisation par rapport à la pompe turbomoléculaire, influe sur la vitesse de la 2^{ème} cathode qui se situe plus près de la pompe et connaît donc des vitesses plus importantes pouvant atteindre 25nm/min. Le Tableau 4 regroupe les différentes valeurs des vitesses de déposition suivant le matériau et la méthode de déposition.

		Vitesse des dépôts (nm/min)	
		Cathode 1	Cathode 2
Pulvérisation	2S2G	13±3	17±3
	2S1G	16±4	25±3
PLD	2S2G	43±3	/
	2S1G	38±3	/

Tableau 4 : Vitesses de déposition en fonction du matériau et de la méthode de déposition

L'homogénéité des couches en épaisseur et en composition est un paramètre important afin de ne pas perturber les propriétés optiques. L'homogénéité en épaisseur a été déterminée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) JEOL JSM-5600.

La mesure a été effectuée sur deux couches 2S2G déposées par pulvérisation pour deux épaisseurs (2 et 4 μm) et une couche 2S2G déposée par PLD dont voici les résultats :

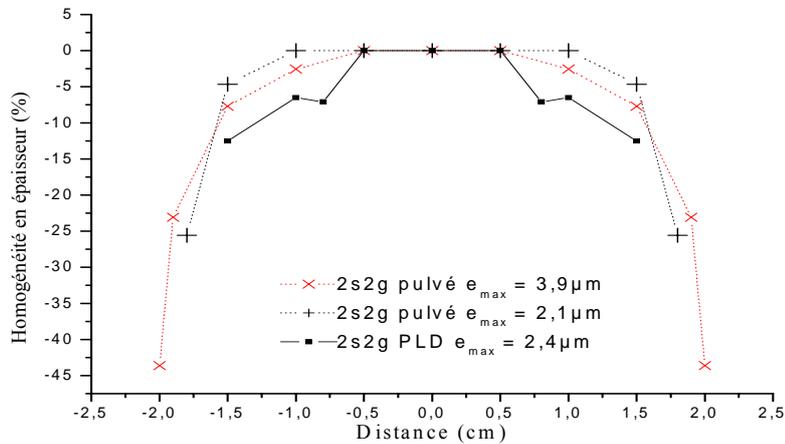


Figure 12 : Variation d'épaisseur des couches 2S2G déposée par pulvérisation et par PLD sur la longueur du substrat (taille des symboles = incertitude de mesure sur l'homogénéité en épaisseur).

La couche a été caractérisée en 10 points repérés par rapport au centre du dépôt (0 cm). On constate que l'épaisseur de la couche paraît homogène, dans la mesure de l'incertitude de cette technique (1,5-3% suivant l'épaisseur), sur une distance de 2cm ensuite elle décroît très rapidement. Pour s'affranchir au mieux de ce problème d'inhomogénéité en épaisseur des couches, la rotation du substrat durant le dépôt devrait être mise en place dans le bâti. Pour le moment pour palier à ce problème, lors des diverses caractérisations effectuées, seule la zone centrale est utilisée, à savoir 1,5 cm sur 1,5 cm.

L'étude en composition a été réalisée par microanalyse E.D.S (spectrométrie à dispersion d'énergie). Cette micro-analyse permet d'effectuer des analyses chimiques sur un volume de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Pour cette étude, une série de 8 ou 15 dépôts successifs ont été effectués, les résultats des analyses sont répertoriés dans le Tableau 5. Cette étude a seulement pu être effectuée sur des couches déposées par pulvérisation.

		Ga (%at.± 0,5%)	Ge (% at. ± 0,5%)	Sb (%at.± 0,5%)	S (%at.±0,5%)	m	R
Pulvé.	Théorique	5	20	10	65	2,60	1
	Cible	4,4	19,2	9,9	66,5	2,56	1,07
	1 ^{er} dépôt	5,1	20,1	9,5	65,3	2,59	1,02
	8 ^{ème} dépôt	5,5	21,9	8,2	64,4	2,63	0,96
	Théorique	/	25	10	65	2,60	1
	Cible	/	24,3	10,0	65,7	2,58	1,03
	1 ^{er} dépôt	/	27	9,5	63,5	2,63	0,93
	15 ^{ème} dépôt	/	26,7	10,2	63,1	2,63	0,92

Tableau 5 : Variations en compositions du verre massif et des films après plusieurs dépôts et détermination du nombre moyen de coordination (m) ainsi que l'écart par rapport à la stœchiométrie (R).

Dans le cas des films déposés par pulvérisation, on constate toujours un rendement de pulvérisation du germanium supérieur à celui de l'antimoine et du soufre. Pour palier à ce problème, avant le premier dépôt utilisable pour les analyses, un dépôt de 4 ou 6 heures est donc effectué au préalable, permettant la passivation de la cible et l'obtention d'une composition certes différente de la cible car enrichie en Germanium (2%) et déficitaire en Soufre (2%) mais néanmoins fixe et rentrant dans l'incertitude de la mesure de la technique EDS ($\pm 0,5\%$). Il est à noter que la composition 2S2G est plus longue à atteindre l'équilibre chimique dû au nombre d'éléments chimiques supérieurs.

Dans le cas des couches déposées par PLD, la vérification de leur composition chimique a été réalisée lors d'une précédente étude [24]. On constate une bonne reproductibilité du dépôt avec néanmoins un déficit en soufre plus marqué que lors de l'utilisation de la pulvérisation cathodique pouvant entraîner la création de liaisons homopolaires du type Sb-Sb (se référer page 60 pour l'analyse Raman des couches minces).

Afin de pouvoir comparer les résultats, le nombre de coordination moyen et l'écart par rapport à la stœchiométrie ont été calculés. Dans le verre $Ge_xGa_ySb_zS_w$, le nombre de coordination moyen, noté m, est défini par la relation suivante :

$$m = xN_c(Ge) + yN_c(Ga) + zN_c(Sb) + wN_c(S)$$

avec : - $N_c(A)$: nombre de coordination de l'atome A

$$N_c(Ge) = 4, N_c(Sb) = 3, N_c(S) = 2, N_c(Ga) = 4$$

- x, y, z, w: fraction molaire $x+y+z+w = 1$

Le paramètre R qui détermine l'écart par rapport à la stœchiométrie des atomes chalcogènes par rapport aux atomes non chalcogènes, est aussi reporté dans le Tableau 5. L'expression utilisée pour le

$$\text{définir est : } R = \frac{wN_c(S)}{xN_c(Ge) + yN_c(Ga) + zN_c(Sb)}$$

Il est important d'obtenir une bonne reproductibilité des dépôts afin de ne pas induire de modifications notables des propriétés physiques et physico-chimiques entre la cible et les couches minces [49, 50,

51, 52]. Dans notre cas, R est toujours inférieur à 1, cela indique des couches déficientes en élément chalcogène (le soufre) et donc que les liaisons homopolaires S-S sont exclues comparativement au verre massif.

Tanaka [49] a également observé une valeur seuil au-delà de laquelle le verre passe d'une structure 2D en couche à une structure 3D, pour $m=2,67$. Nos valeurs sont toujours inférieures à cette valeur seuil, tout en étant proche (2,60 à 2,63), on en déduit facilement l'importance de la reproductibilité des dépôts. On peut donc en conclure que la dimensionnalité de nos couches n'évolue donc pas par rapport à celle des cibles.

4.2. Caractérisation thermique

Une caractérisation thermique des couches déposées sur substrat corning a été effectuée au sein du laboratoire Advanced Materials Research à l'université de Clemson (USA) en collaboration avec Laëtitia Petit, par micro-analyse thermique (μ TA). La μ TA combine la puissance de visualisation de la microscopie à force atomique (AFM) avec la capacité de caractérisation des méthodes thermiques en remplaçant la sonde standard AFM par une sonde thermique. La sonde peut agir comme un capteur thermique ou comme une source de chaleur localisée. Cette méthode nécessite une optimisation propre à chaque matériau analysé mais permet d'obtenir, dans le cadre d'un même protocole expérimental, une cartographie de la conductivité thermique sur $100 \times 100 \mu\text{m}$ et une analyse thermique localisée avec la sonde thermique chauffante. Le laser réfléchi est utilisé pour détecter la surface topographique et la résistance de la tête chauffante (fin film de platine entourée d'un fil d'argent sauf sur la partie servant de sonde sur le matériau) est calibrée en fonction de la température (cf. Figure 13). Une analyse détaillée a depuis été réalisée sur les couches TAS (collaboration C. Vigreux, Université de Montpellier2) et $\text{Ge}_{23}\text{Sb}_7\text{S}_{70}$ par Laëtitia Petit afin de définir un protocole expérimental pour ces compositions où le rôle de l'épaisseur mais surtout du substrat a été identifié. Les conditions d'acquisition pour nos échantillons sont : température de la couche à 27°C et celle de la sonde 127°C , afin de limiter le bruit thermique, la vitesse de scan est de $100 \mu\text{m/s}$ et le domaine scanné de $100 \mu\text{m}$. La vitesse de chauffe pour la caractérisation thermique par sonde locale est fixée à 10°C/s

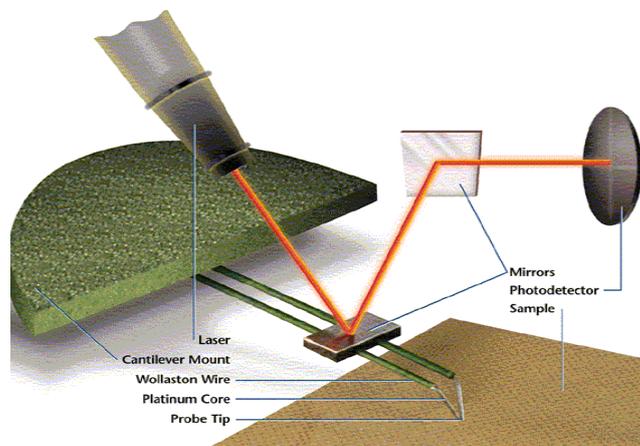


Figure 13 : Schéma de principe de la micro analyse thermique (μ TA)

4.2.1. Mesure de la conductivité thermique

La capacité de dissipation de la sonde à une température donnée est fonction de la conductivité thermique de l'échantillon. Pour cette mesure, tout d'abord la quantité de chaleur (Q) est déterminée en traitant l'image de la surface balayée en soustrayant la ligne de base correspondant à l'enregistrement du signal dans l'air, puis la conductivité thermique (λ_{ech}) peut alors être calculée par la relation (II. 14) :

$$Q = \frac{A\lambda_{ech}}{B + \lambda_{ech}} \quad (\text{II. 14})$$

Les constantes A et B ont été déterminées à partir d'échantillon étalon (polycarbonate, silice fondu, ZnSe, GaAs, silicium).

Le Tableau 6 regroupe les différentes valeurs de λ_{ech} pour les verres massifs et leurs couches associées:

Matériau	Epaisseur	λ_{ech} (W/mK \pm 0,1)
Verre massif 2S2G	3 mm	0,2
Film 2S2G	5 μ m	0,5
Verre massif 2S1G	3 mm	0,2
Film 2S1G	5 μ m	0,4

Tableau 6 : λ_{ech} du verre massif et des couches minces 2S2G et 2S1G déposées par pulvérisation

A titre comparatif, la valeur de la conductivité thermique de la silice est de 1,48 W/mK, dans d'autres compositions de verres de chalcogénures tels que As_2S_3 , $Ge_{23}Sb_7S_{70}$, $Ge_{22}As_{20}Se_{58}$, les conductivités thermiques sont égales à 0,16, 0,23 et 0,28 W/mK, respectivement [53]. La conductivité apparente des films est évidemment corrélée à celle du substrat, seule une information relative entre plusieurs couches différentes (méthode de dépôt différente, paramètre de dépôt différent, composition différente) peut sans doute être atteinte dans la mesure où la conductivité du substrat n'est pas prépondérante et ne masque pas l'information. Une étude en ce sens devra être réalisée en considérant un même type de substrat ayant une conductivité thermique relativement proche et une même épaisseur de couche (3-4 μ m).

4.2.2. Mesure de la température de ramollissement (T_s)

Cinq points de mesures sont choisis pour effectuer l'analyse thermique, ces points doivent être suffisamment espacés (au moins 75 μ m) pour éviter un recouvrement entre les points chauds. Durant la chauffe du film, la sonde est gardée en contact constant avec la surface de l'échantillon. Les températures de transition vitreuse sont obtenues avec une vitesse de chauffe de 10°C/s. De telles

vitesse de chauffage rapide sont possibles en raison de la petite dimension de l'échantillon et de la faible inertie thermique de la sonde.

Le début du changement de pente de la courbe associée à la déviation en z de la sonde correspond à la pénétration de la sonde et fournit donc une pseudo-mesure de température de ramollissement. La signification physique de cette température caractéristique des films n'est pas encore bien définie. Les valeurs des températures déterminées par cette méthode sont plus élevées que les températures de transition vitreuse obtenues par la méthode traditionnelle de DSC (rampe de température habituelle : 10°C/min) indiqué sur le graphique pour comparaison. A titre d'exemple, la T_g d'un verre massif 2S2G mesurée par DSC donne 305°C et 430°C par la méthode μ TA. La Figure 14 donne les premiers résultats obtenus sur des couches déposées par pulvérisation en considérant des compositions différentes et des épaisseurs différentes :

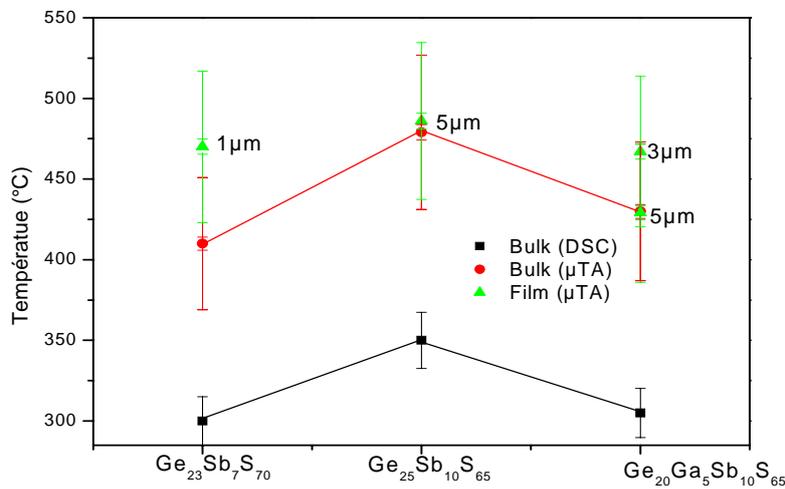


Figure 14 : Température de pénétration de la sonde et température de transition vitreuse sur film et couche mince.

A la vue des résultats et en tenant compte de l'incertitude expérimentale, les variations des températures caractérisées par la sonde thermique locale est en bonne adéquation avec les valeurs de température de transition vitreuse des différentes compositions et semble sensible à des variations assez ténues. Pour des épaisseurs de l'ordre de 5 μ m, la réponse du matériau à la sollicitation thermique est équivalente entre le massif et le verre. Cet effet peut sans doute s'expliquer par une épaisseur de film suffisante pour être représentative du matériau et ne plus être assujéti à l'influence du substrat. L'impact du changement de composition entre la couche et le verre massif et l'effet de l'épaisseur devront être analysés dans une étude ultérieure. Les résultats sont suffisamment encourageants pour que cette méthode puisse être retenue comme une caractérisation thermique appropriée pour suivre et comparer la qualité des couches (histoire thermique, méthode de dépôt, composition).

4.3. Caractérisation morphologique

4.3.1. Par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage électronique a été utilisée pour étudier la morphologie des couches minces. Ces images démontrent qu'il n'y a pas d'aspect granulaire en surface et l'absence de craquelure ou de colonne sur la tranche de la couche, même pour une couche de 11 μm , comme on peut le voir sur la Figure 15, que ce soit pour des couches PLD ou pulvérisées.

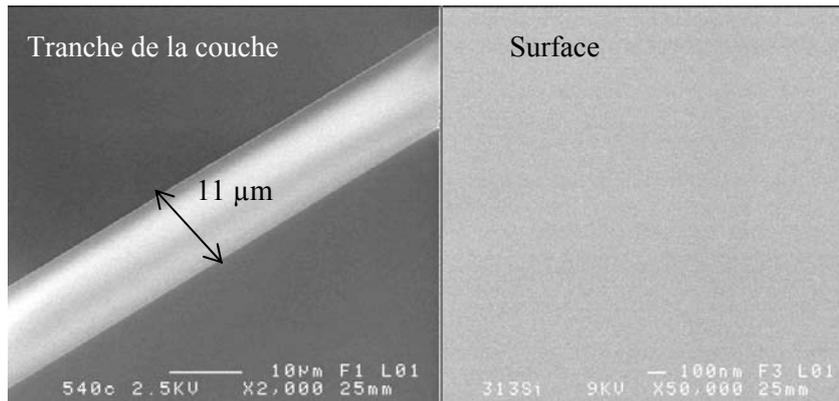


Figure 15 : Images MEB d'une tranche et de la surface d'une couche 2S2G déposée par PLD

Les conditions de dépôts déterminées pour la pulvérisation cathodique RF et l'ablation laser permettent d'obtenir une bonne qualité surfacique en présentant des couches denses malgré la difficulté de déposer des systèmes à base de germanium comparativement aux couches à base de sulfure d'arsenic. Des dépôts de multicouches épaisses ont également été réalisés. Pour les premiers essais, une variation de composition a été sélectionnée entre les couches de confinement et celle guidante pour accéder à un contraste suffisant pour une caractérisation au MEB des interfaces et contrôler l'uniformité en épaisseur. La figure suivante représente une multicouche PLD du type gaine/cœur/gaine (3,7/2,3/0,8 μm = 6,8 μm) où des éventuels défauts (microfracture, problème d'adhérence ou d'incompatibilité, gouttelettes ...) ni en surface ni à l'interface des différentes couches n'ont été observés.

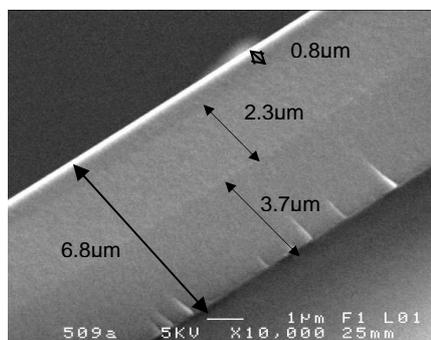


Figure 16: Image MEB de la tranche d'une multicouche PLD de type gaine/cœur/gaine (avec la gaine = $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{Sb}_5\text{S}_{67}$ et le cœur = $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$).

4.3.2. Par Microscopie à force atomique (AFM)

La surface des couches a été plus précisément analysée par microscopie à force atomique (AFM) en mode « tapping » sur des surfaces de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ (Model Nanoscope III, Digital Instruments, Tonowanda, NY). L'étude a été menée, avec Jean-Pierre GUIN du laboratoire LARMAUR de Rennes, pour les verres 2S2G et 2S1G en contrôlant l'influence du substrat, du recuit du matériau et de la méthode de dépôt utilisée sur la rugosité. La valeur de déviation maximale a aussi été mesurée, cette valeur représente la différence maximale « peak to valley » de notre couche.

4.3.2.1. En fonction du substrat

Des films ont été déposés sur les différents substrats utilisés lors des caractérisations afin de déterminer s'ils entraînent une dépendance lors de la croissance de la couche et donc une rugosité différente. Les rugosités et les déviations maximales de ces substrats sont données dans le Tableau 7 qui suit, ainsi que les valeurs de rugosité des couches minces ($e = 1,5 \mu\text{m}$) déposées sur les différents substrats.

Substrat	Rugosité (nm)	Déviations maximale (nm)
Lame de verre corning	0,63	9,20
Silicium non nettoyé	0,15	1,62
Silicium nettoyé*	0,20	1,73
Silicium oxydé (Si/SiO ₂)	0,24	2,75

Couche mince 2S2G déposée sur	Rugosité (nm)	Déviations maximale (nm)
Lame corning	0,20	1,81
Si non nettoyé	0,15	1,38
Si/SiO ₂	0,19	1,61

*nettoyage du substrat: un premier bain NH₃ + H₂O₂ ensuite un bain acide et enfin un dernier lavage au HF

Tableau 7: Rugosité et déviations maximale de différents substrats seuls et des couches minces 2S2G déposées par pulvérisation (épaisseur des couches minces = 1,5 μm).

On constate que la rugosité initiale du substrat a une influence sur la rugosité de nos films.

4.3.2.2. En fonction de l'épaisseur

Les images AFM des couches minces 2S2G corroborent les résultats de l'analyse MEB où la mise en évidence d'un dépôt non colonnaire a été effectuée.

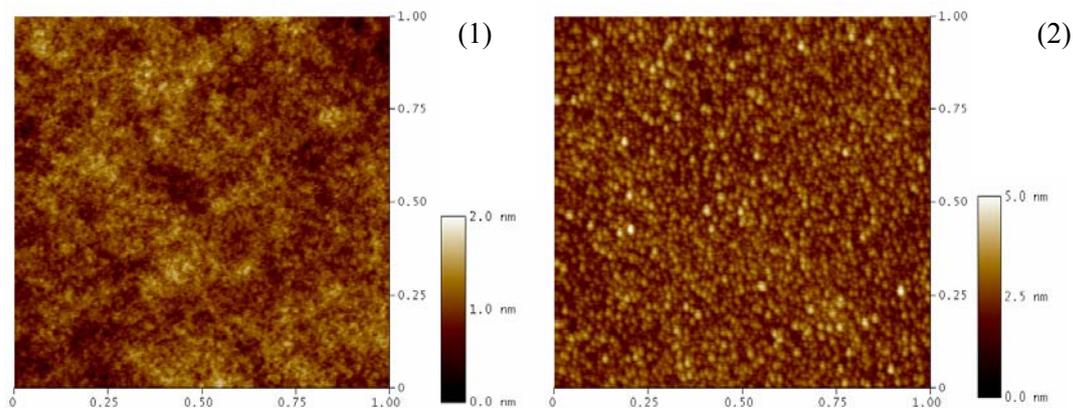


Figure 17 : Image AFM d'une couche mince 2S2G d'une épaisseur de 1,5 μm (1) et d'une autre couche 2S2G d'une épaisseur de 6 μm (2).

Comme on peut le voir sur la Figure 17, l'épaisseur de la couche est un paramètre important qui a une forte influence sur la rugosité, en effet la rugosité augmente avec l'épaisseur de la couche, rugosité de 0,2 nm pour un film 2S2G déposé par pulvérisation et d'une épaisseur de 1,5 μm et de 0,4 nm pour un 2S2G de 6 μm d'épaisseur. Les graphes suivants représentent l'évolution de la rugosité et de la déviation maximale en fonction de l'épaisseur.

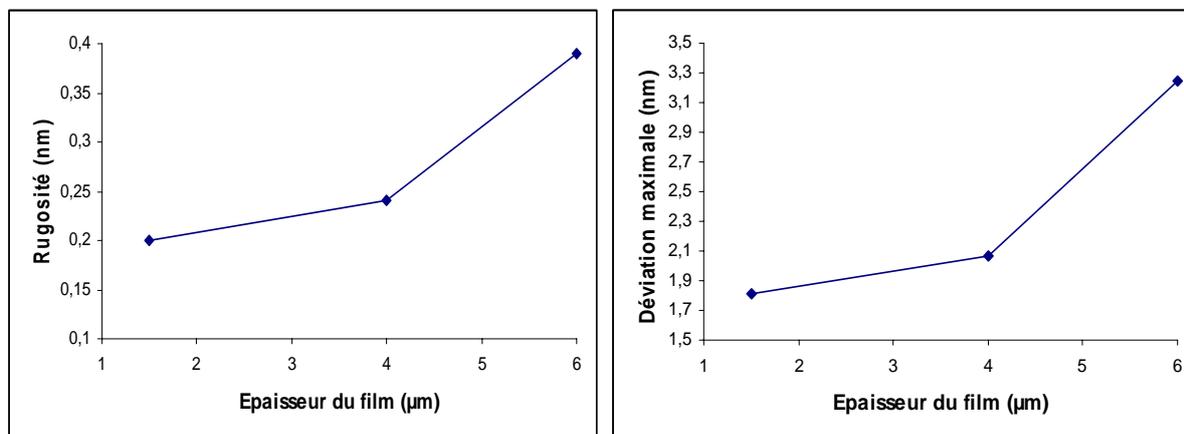


Figure 18: Evolution de la rugosité et de la déviation maximale en fonction de l'épaisseur (films 2S2G déposés par pulvérisation sur lame de verre corning).

4.3.2.3. En fonction du recuit

Dans la littérature, il est souvent fait mention de l'effet du recuit sur la rugosité et donc sur les pertes optiques [54, 55, 56]. Les recuits ont été effectués soit par méthode traditionnelle sous flux d'argon, afin d'éviter les pollutions dues à l'oxygène, à des températures proches de la température de

transition vitreuse ($T_g = 305^\circ\text{C}$) entre 280°C et 330°C ou alors par recuit flash sous 4 lampes halogènes (puissance individuelle = 500W) sur couches minces déposées sur substrat corning. Les durées des recuits ont varié entre 1 et 3 heures pour le recuit traditionnel et de 60 à 180 secondes pour les recuits flash. La rugosité n'évolue pas en fonction du recuit, nos couches pourront donc subir différents traitements thermiques afin d'être mis sous forme de guides canaux sans entraîner de modifications topographiques de la surface.

4.3.2.4. En fonction du matériau et de la méthode de dépôt

Le tableau suivant représente les valeurs de rugosité et de déviation maximale d'un 2S2G et 2S1G déposés par pulvérisation et ablation laser. Tous les films ont été déposés sur substrat Silicium car apporte la rugosité la plus faible (épaisseur film = $1,5 \mu\text{m}$). La rugosité des films déposés par pulvérisation et PLD est du même ordre de grandeur. La présence de Gallium dans le 2S2G étant la seule différence entre les deux matériaux, on peut en déduire que cet élément n'apporte pas une rugosité propre.

		Rugosité (nm)	Déviaton maximale (nm)
Pulvé.	2S2G	0,20	1,80
	2S1G	0,19	1,92
PLD	2S2G	0,18	1,51
	2S1G	0,21	2,33

Tableau 8 : Rugosité et déviation maximale du 2S2G et 2S1G déposés par pulvérisation et PLD (films déposés sur substrat Si- épaisseur des couches = $1,5 \mu\text{m}$).

4.3.3. Par NanoSIMS

4.3.3.1. Principe de la méthode

La Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS) est une technique d'analyse de très grande sensibilité. Son principe repose sur le bombardement de la surface de l'échantillon à analyser par un faisceau d'ions focalisé. L'impact des ions primaires produit l'émission d'un rayonnement et de particules de différentes natures : photons, électrons secondaires, particules neutres (atomes et molécules) et ions secondaires positifs et négatifs caractéristiques de l'échantillon. Ces derniers sont alors séparés grâce à un spectromètre de masse puis comptés par un multiplicateur d'électrons ou une cage de Faraday. On rappelle que le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse grâce à un champ magnétique \vec{B} . Le bombardement des surfaces isolantes comme dans le cas de nos matériaux crée une accumulation des charges électriques qui détériore gravement ou empêche la détection des ions secondaires. Il est alors nécessaire de neutraliser la surface par un flux d'électrons à faible énergie correctement ajusté. Dans le cas du nanoSIMS, l'érosion du matériau par le faisceau d'ions primaires permet d'obtenir des profils de concentration en profondeur sur plusieurs nanomètres. La zone analysée sur l'échantillon est restreinte

à des surfaces de quelques micromètres dans le cas d'analyses par NanoSIMS. Cette méthode permet de doser des traces et aussi de fournir une imagerie bidimensionnelle de la présence d'un élément.

4.3.3.2. Résultats

Les analyses ont été réalisées par la société CAMECA à l'aide d'un appareil NanoSIMS 50 en collaboration avec Thomas Delhaye (Plateforme ONIS), récemment acquis par l'Université de Rennes1 (Janvier 2007). Deux sources ioniques ont été utilisées suivant l'élément à analyser :

- source Cs^+ : analyse des éléments S, Sb, Ge
- source O^- : analyse de l'élément Ga

Les surfaces d'un film 2S2G et 2S1G ont été analysées sur une zone de $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ en suivant le soufre, le germanium, l'antimoine et l'argent. L'information récoltée provient d'une profondeur d'environ 5-10nm au maximum. La Figure 19 présente ces résultats.

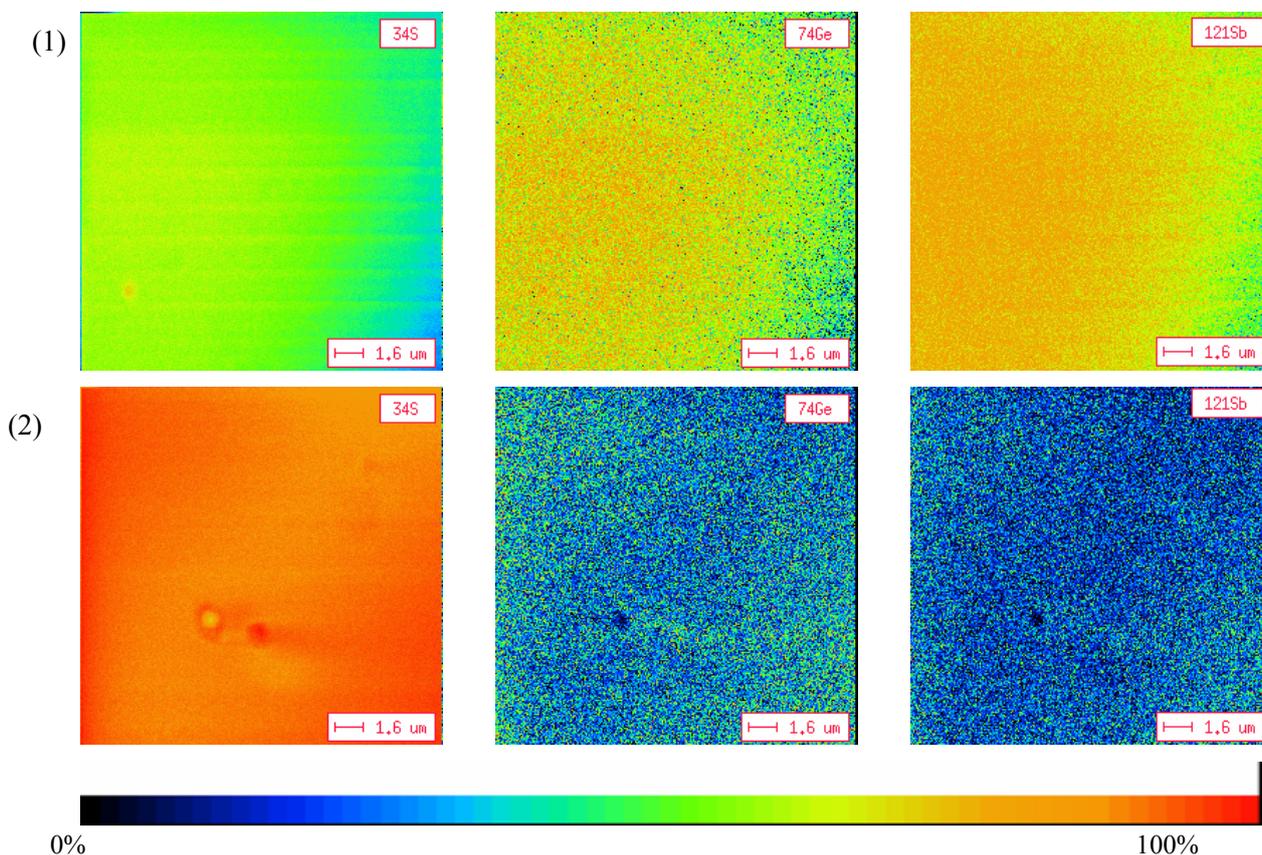


Figure 19 : Images NanoSIMS de la surface d'une couche 2S2G (1) et de la surface d'une couche 2S1G (2)

Les images montrent des effets de charge qu'il reste à optimiser pour en tirer une information fiable même si dans une première approche la ségrégation des éléments n'est pas visible à l'échelle micrométrique. Une fois les problèmes de charge résolus, il restera à augmenter la résolution par une diminution de la taille de la fenêtre d'analyse pour contrôler cette uniformité à une échelle plus faible.

La concentration de l'argent a été suivie car les cibles sont collées à l'argent afin d'établir le meilleur échange électrique et thermique possible. Malgré le refroidissement de la cible une diffusion de l'argent vers la cible n'était pas à exclure et nécessitait une caractérisation sur les films. Une image NanoSIMS requiert une concentration de l'élément minimum de quelques dizaines de ppm dépendant de l'élément et de sa sensibilité vis-à-vis de la source. D'après l'analyse, l'argent est très peu présent <10ppm, voire absent.

Une autre mesure NanoSIMS a été effectuée sur la section d'une multicouche déposée par pulvérisation cathodique RF. L'objectif dans ce cas était de pouvoir mettre en évidence la formation du dépôt multicouche, de vérifier le rapport entre les épaisseurs des films déposés, de caractériser les interfaces et les effets de diffusion et évaluer l'uniformité en composition de dépôt épais. La Figure 20 représente cette couche mince.

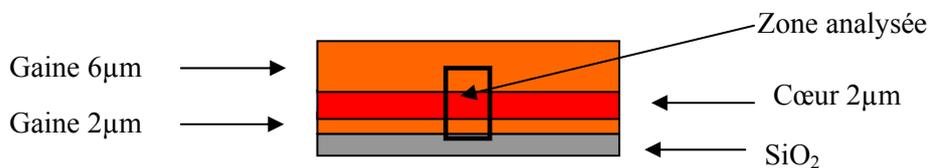


Figure 20 : Représentation schématique d'une multicouche gaine/cœur/gaine

Seul le NanoSIMS, du fait de sa très haute résolution, peut détecter la faible différence de composition entre la gaine et le cœur (2% en Gallium), information non accessible avec le MEB-EDS de l'Université de Rennes 1.

La différence en composition au niveau du Germanium n'a pu être mise en évidence du fait de sa faible sensibilité en détection en mode image. Pour cet élément, l'utilisation de la source Cs^+ est nécessaire or elle est sensible au caractère isolant de nos échantillons, alors que la source O^+ , utilisée pour détecter le Gallium, est, quant à elle, moins sensible au caractère isolant de nos couches.

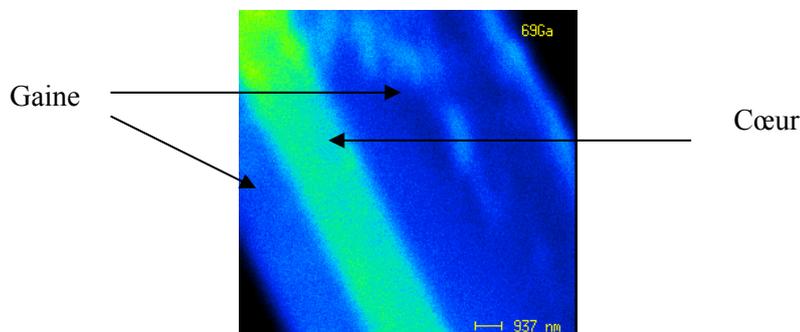


Figure 21 : Image NanoSIMS de la section d'une multicouche gaine/cœur/gaine

4.4. Caractérisation structurale

La spectroscopie de diffusion Raman permet de caractériser la structure locale des verres et ainsi de pouvoir interpréter l'évolution des différentes propriétés physiques, thermiques et optiques, c'est pourquoi nous avons décidé d'étudier l'organisation structurale de nos verres par cette technique.

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique de la lumière par les molécules. Lorsqu'un faisceau lumineux, d'énergie $h\nu_0$, interagit avec une molécule, le cas le plus probable est la diffusion élastique de la lumière par cette dernière, c'est la diffusion Rayleigh. La molécule réémet alors le quantum d'énergie $h\nu_0$. Un autre phénomène, moins probable, est la diffusion inélastique de la lumière par la molécule, c'est la diffusion Raman. A température ambiante, les molécules sont majoritairement dans un état vibrationnel fondamental. De par la diffusion inélastique de la lumière, elles se retrouvent dans un état excité, le quantum d'énergie réémis est $h\nu_R^- = h\nu_0 - h\nu_S$, ν_S étant l'énergie d'excitation vibrationnelle de la molécule. Selon Boltzmann, une faible proportion des molécules se trouvent déjà dans l'état excité à température ambiante, le quantum d'énergie réémis devient $h\nu_R^+ = h\nu_0 + h\nu_S$. L'échantillon soumis à une lumière de fréquence ν_0 émet une forte bande Rayleigh à la fréquence de la radiation excitatrice et de petites raies à des fréquences décalées de ν_S par des quantum d'énergie, c'est le spectre Raman décrit par la Figure 22.

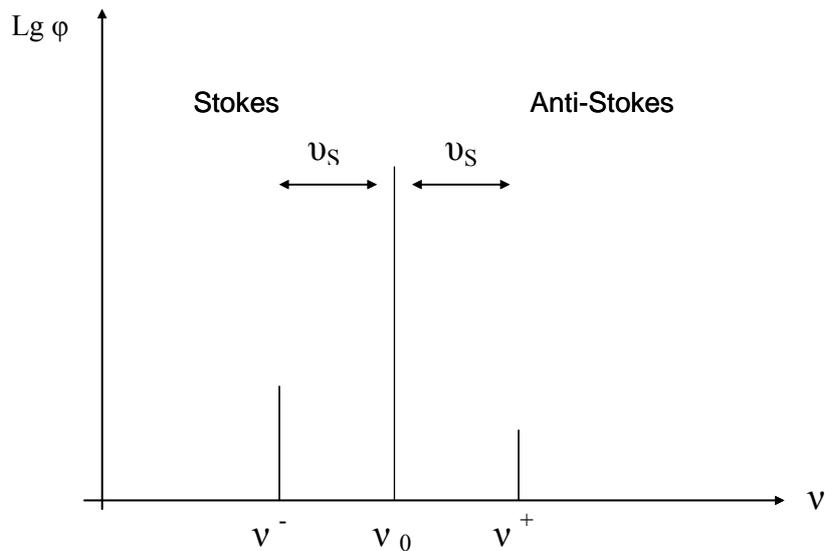


Figure 22 : Schématisation d'un spectre Raman, mettant en évidence la raie Rayleigh (ν_0) et les deux raies Raman (ν_R^- et ν_R^+).

Dans le cas des verres GeS_2 , l'unité structurale de base est le tétraèdre $[\text{GeS}_4]$ connecté par un atome de soufre pour créer un réseau tridimensionnel. Les verres déficitaires en soufre sont partiellement connectés par des liaisons Ge-Ge tandis que les verres présentant un excès de soufre sont connectés par des courtes chaînes de 2 ou 4 Soufre. Dans le cas d'un fort excès de soufre, l'ensemble forme des anneaux de soufre S_8 . Il existe quatre modes de vibrations bien distincts des tétraèdres, donnant naissance en Raman, à quatre bandes en accord avec la prédiction associées à un modèle moléculaire

[57, 58]. L'absorption fondamentale du réseau est centrée sur 340 cm^{-1} . Ce mode appelé ν_1 , prépondérant en Raman, correspond à une vibration d'élongation symétrique des tétraèdres GeS_4 . Les liaisons dans les tétraèdres $[\text{GeS}_{4/2}]$ sont également soumises à des vibrations de déformation symétrique ($\nu_2 = 114 \text{ cm}^{-1}$), d'élongation antisymétrique ($\nu_3 = 390 \text{ cm}^{-1}$) et de déformation antisymétrique ($\nu_4 = 149 \text{ cm}^{-1}$) [57]. La Figure 23 montre les différents modes de vibration des tétraèdres $[\text{MS}_4]$ [59].

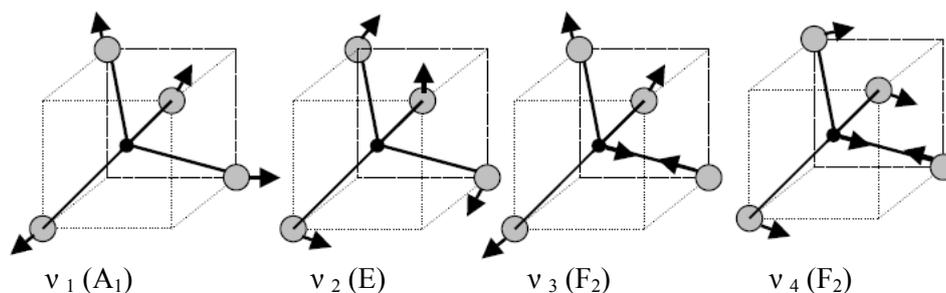


Figure 23: Modes de vibration dans les tétraèdres GeS_4 isolés

Il existe également une bande autour de $250\text{-}260 \text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée d'après Lucovsky *et al* [60] à la vibration d'élongation de liaisons Ge-Ge provenant de la formation d'unités $\text{GeS}_{6/2}$.

Les spectres Raman présentés à la figure 24 ont été enregistrés avec un micro-spectromètre de diffusion Raman confocal grâce à une collaboration avec Alain Moréac du laboratoire GMCM de l'Université de Rennes1. La source excitatrice est issue d'un laser titane:saphir émettant à 730 nm de puissance en sortie laser de $300/400 \text{ mW}$ dont l'intensité sur les films est réduite grâce à l'utilisation de filtre. Les spectres Raman des verres massifs sont dominés par la présence d'une bande localisée à 335 cm^{-1} , liée au chevauchement des modes d'élongation symétrique des tétraèdres $[\text{GeS}_4]$ et $[\text{GaS}_4]$ dans le cas des verres 2S2G et le tétraèdre $[\text{GeS}_4]$ pour le verre 2S1G. On peut également observer les bandes de vibration liées à l'organisation tridimensionnelle du réseau : la bande située à 420 cm^{-1} est associée à la vibration Ge-S lorsque les tétraèdres sont connectés entre eux par les sommets. Comme il a été démontré dans une publication [61], l'introduction d'antimoine dans le verre induit l'apparition d'une bande de vibration sur le spectre Raman de l'ordre de 302 cm^{-1} associée à la vibration $[\text{SbS}_3]$. La présence d'une faible bande est observée à 477 cm^{-1} , elle correspond à la vibration de la liaison S-S et peut être reliée à la connexion de deux tétraèdres ou d'unités trigonales par deux atomes de soufre [62]. Dans la figure 24, une comparaison entre les spectres Raman de la cible et des films est présentée.

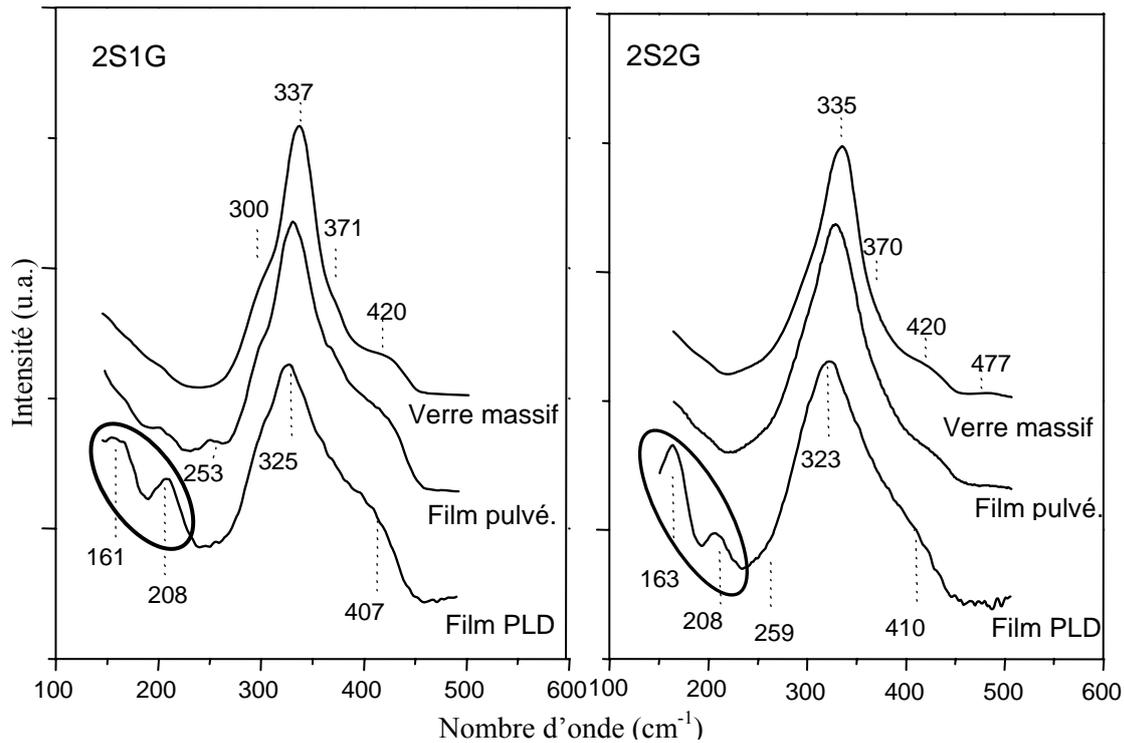


Figure 24: Spectres Raman du verre 2S2G, 2S1G et les films déposés par PLD et pulvérisation.

Les spectres Raman des couches minces présentent, dans l'ensemble, une forme similaire à ceux des verres, avec tout de même quelques différences plus marquées avec la méthode PLD. Le maximum de la bande dominant sur le spectre est déplacé vers des énergies plus faibles (de 335 à 325 cm^{-1}) pouvant s'expliquer par des vibrateurs influencés par un environnement à moyenne distance légèrement différent entre le verre massif et les couches minces. La largeur de la bande principale de 260 à 420 cm^{-1} , correspondant au chevauchement des principaux modes de vibration, s'étend très clairement dans le cas des films déposés par PLD. L'élargissement de la bande principale peut être associé avec une augmentation des modes de vibration de Sb_2S_3 et/ou Ga_2S_3 .

Les spectres des films avec une déficience en soufre, possèdent une bande dans la région de 150 à 250 cm^{-1} , correspondant à la formation de liaisons homopolaires Ge-Ge, Ga-Ga ou Sb-Sb [63], ce résultat corrobore celui obtenu avec le calcul de R, représentant le rapport entre le nombre de liaisons pour les atomes chalcogènes sur le nombre de liaisons non chalcogènes (page 48) et l'analyse EDS [24]. La bande à 163 cm^{-1} pour les couches PLD, peut être reliée à la vibration des liaisons homopolaires Sb-Sb. La bande de vibration située à 208 cm^{-1} est associée à la vibration de bandes reliant deux éléments dissimilaires tels que Sb-Ga et/ou Sb-Ge. La petite bande à 259 cm^{-1} , observée sur les films et plus particulièrement sur le spectre Raman du 2S1G, est attribuée à la vibration des liaisons Ge(Ga) dans les entités de type éthane $\text{S}_3\text{Ge(Ga)-(Ga)GeS}_3$ [64].

On peut donc constater, à la vue des spectres Raman que le dépôt de films par pulvérisation n'induit pas de changement notable au point de vue de la microstructure, par contre en PLD, la microstructure se trouve modifiée lors du dépôt.

4.5. Caractérisation optique

Le but de ces caractérisations optiques est de déterminer le plus précisément possible et avec des méthodes complémentaires les propriétés optiques des couches minces de sulfures déposées par PLD et pulvérisation cathodique en les comparant aux matériaux de référence, les cibles.

4.5.1. Transmission

Les spectres de transmission des couches minces ont été mesurés dans le domaine UV-Visible et proche infrarouge par un spectromètre Varian Cary 5. Un exemple est donné Figure 25.

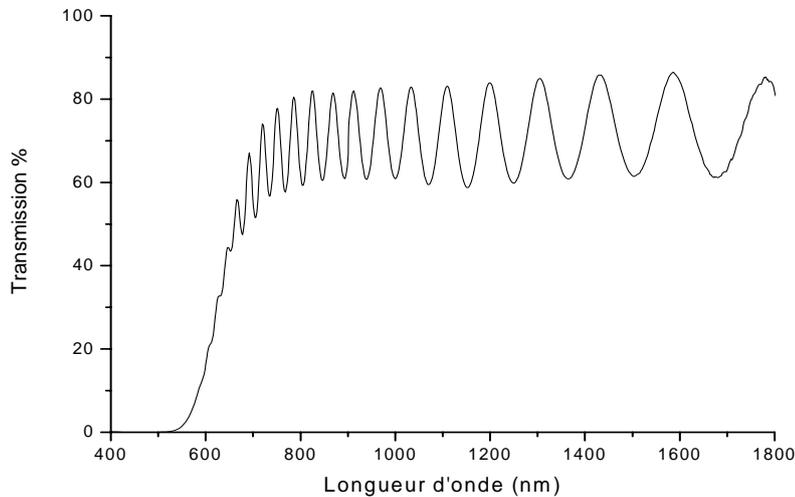


Figure 25 : Spectre de transmission d'une couche mince 2S2G déposée par pulvérisation ($e = 2 \mu\text{m}$).

Un ensemble couche mince-substrat présente trois interfaces différentes : Air-Couche, Couche-Substrat et Substrat-Air. Ces milieux ont des indices de réfraction différents, ce qui donne lieu à des réflexions multiples. Les rayons transmis ont donc des différences de marche dues au fait que les chemins optiques parcourus ne sont pas identiques, un changement de phase se produit à chaque réflexion. Il en résulte un système d'interférences, dépendant de la longueur d'onde de la lumière incidente, de l'épaisseur et de l'indice de réfraction de la couche mince. Manifacier et Swanapoel [65] ont ainsi mis au point une méthode, dite des enveloppes qui permet de remonter à ces valeurs – épaisseur et indice – à partir du spectre de transmission d'une couche mince. En l'appliquant dans la zone de transparence, on obtient les expressions suivantes de l'indice de réfraction (n) et de l'épaisseur du film (e) (II.15) et (II.16):

$$n = [M + (M^2 - n_s^2)^{1/2}]^{1/2} \quad \text{avec} \quad M = \frac{2n_s}{T_m} - \frac{n_s^2 + 1}{2} \quad (\text{II.15})$$

$$e = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (\text{II.16})$$

Cette méthode permet d'avoir de façon rapide une idée de ces deux paramètres mais des mesures plus précises ont été effectuées régulièrement pour mesurer l'épaisseur de nos couches (MEB) et l'indice de réfraction (m-lines).

Le calcul d'énergie du gap optique E_{opt} a été effectué selon le modèle développé par Tauc [66], dans la zone de forte d'absorption car déterminant le gap optique. Dans cette zone le coefficient d'absorption obéit à la relation de Tauc (II. 17):

$$\alpha_{UV}(\nu) = \delta \frac{(h\nu - E_{opt})^2}{h\nu} \quad (\text{II. 17})$$

avec δ : une constante qui dépend de la probabilité de transition
 ν : la fréquence du photon incident
 E_{opt} (eV) : le gap optique.

Afin de déterminer le gap optique, on trace la courbe $(\alpha h\nu)^{1/2} = f[h\nu \text{ (eV)}]$ pour les différentes couches minces et leurs régressions linéaires. On obtient alors la valeur du gap optique, le tableau suivant répertorie cette valeur pour les différentes couches y compris celles ayant subi un recuit.

	Matériau	Recuit	E_{opt} (eV \pm 0.01 eV)
Verre	2S2G	/	2,12
	2S1G	/	2,52
Pulvé.	2S2G	/	2,29
	2S1G	/	2,40
	2S2G	300° - 20min	2,32
	2S2G	300° - 1h	2,34
	2S2G	300° - 2h	2,34
	2S2G	280° - 1h	2,33
	2S2G	310° - 1h	2,34
	2S2G	300° - 1min (flash)	2,37
	2S2G	300° - 2min30 (flash)	2,37
	PLD	2S2G	/
2S2G		300° - 1h	2,14
2S1G		/	1,95

Tableau 9 : Energie du gap optique en fonction de la méthode de dépôt, du matériau et du recuit.

On note une différence entre les couches PLD et pulvérisées pour une même composition avec un déplacement de l'énergie du band gap vers des valeurs plus faibles, résultat en accord avec l'assombrissement des couches PLD pour une épaisseur comparable. Le recuit provoque un « photobleaching » de la couche mince qui semble relaxer avec le recuit, c'est-à-dire un glissement de la longueur d'onde de coupure vers les longueurs d'onde plus élevées. La photoexpansion provoquée par le recuit n'a pas encore été vérifiée.

4.5.2. Indice de réfraction

Les indices de réfraction des couches minces et des verres ont été mesurés à l'aide de la technique de couplage par prisme au laboratoire des fluorures de l'université du Mans.

L'échantillon à analyser est placé entre un prisme de rutile ($n_p = 2,70$ à 590 nm) et une tête pivotante. Le faisceau incident émis par la source laser pénètre dans le prisme en contact avec l'échantillon à analyser. Après réflexion à l'interface prisme-verre, le faisceau sort du prisme et est recueilli par un photodétecteur.

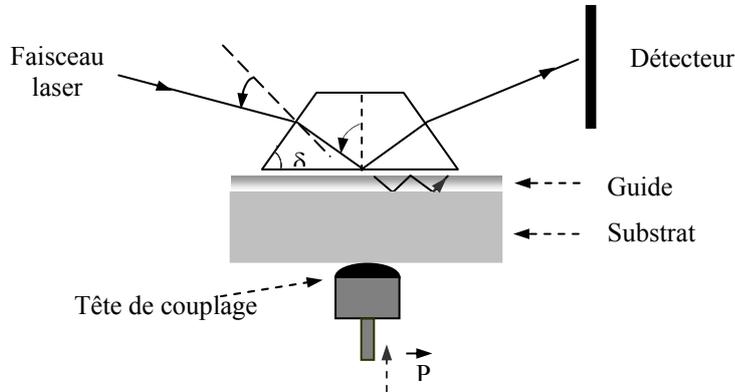


Figure 26 : Principe du couplage par prisme pour mesurer l'indice de réfraction.

Le faisceau est ainsi totalement réfléchi jusqu'à ce que l'angle d'incidence θ atteigne la valeur de l'angle critique θ_c donné par la relation (II.18) :

$$\theta_c = \text{Arc sin} \left(\frac{n}{n_p} \right) \quad (\text{II.18})$$

La valeur de l'angle critique θ_c peut alors être mesurée sur la courbe représentant l'intensité lumineuse enregistrée par le photodétecteur en fonction de l'angle d'incidence. On peut déterminer l'indice de réfraction n de l'échantillon à l'aide de la relation (II.18) connaissant l'indice de réfraction du prisme n_p .

Lorsque le couplage optique est optimal, un transfert d'énergie du signal incident peut s'effectuer vers le guide. Ceci n'est vrai que pour certaines valeurs discrètes de l'angle d'incidence θ_i du faisceau, appelées angles de modes. Ce transfert d'énergie se réalise par l'intermédiaire d'une onde évanescente créée dans la lame d'air entre le prisme et le guide. L'excitation des modes de la structure guidante est appelée "effet de tunnel optique". Le faisceau réfléchi à la base du prisme est incomplet, dû au couplage de l'onde évanescente avec les modes guidés. Le spot lumineux observé sur l'écran présente alors m raies noires, chacune correspondant à l'absence d'un rayon réfléchi. Il existe donc m modes guidés. L'aspect des lignes noires est conditionné par la qualité des guides. En effet, elles sont d'autant plus fines que le guide est de bonne qualité.

Lorsque le faisceau réfléchi à la sortie du prisme est analysé à l'aide d'un photodétecteur, le transfert d'énergie induit une chute d'intensité de la lumière atteignant le détecteur (Figure 27). L'angle d'incidence (θ_m) d'un mode d'ordre m détermine l'indice effectif n_{eff} de ce mode suivant la relation :

$$n_{eff} = n_p \sin \left(\delta + \arcsin \left(\frac{\sin \theta_m}{n_p} \right) \right) \quad \text{avec} \quad \begin{array}{l} n_p : \text{l'indice du prisme} \\ \delta : \text{l'angle du prisme} \end{array}$$

La spectroscopie des m-lines permet l'analyse de structures guidantes, en déterminant les valeurs des indices effectifs pour les modes TE et TM, ainsi que l'épaisseur du guide. Ces deux paramètres sont déterminés à partir des équations de dispersion II.10 (pour les modes TE) et II.11 (pour les modes TM). L'efficacité du couplage dépend non seulement de la qualité de la structure guidante, mais également de la focalisation du signal optique au niveau du point de contact guide-prisme, du profil de l'onde incidente ainsi que de l'épaisseur de la lame d'air.

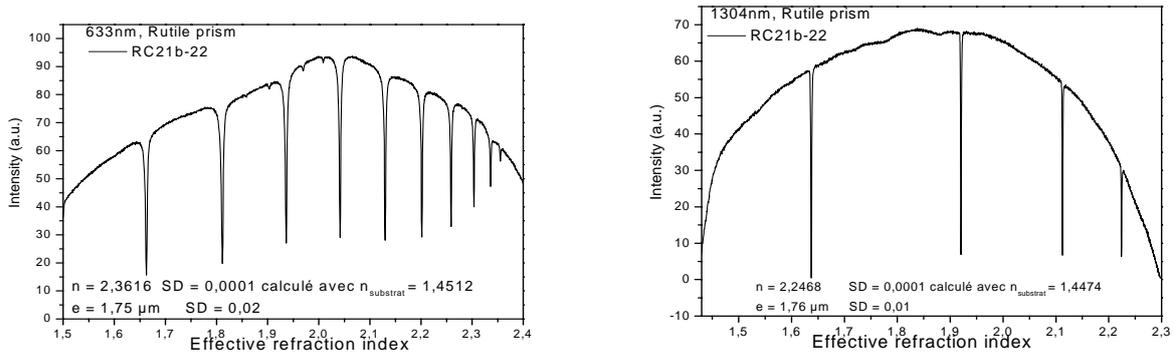


Figure 27: Intensité réfléchi à la sortie du prisme en fonction de l'indice de réfraction effectif (variation de l'angle du faisceau incident) à 633nm et 1304nm pour une couche mince 2s1g d'environ 1,75μm.

Les mesures ont été effectuées à trois longueurs d'ondes $\lambda = 633, 1304, 1540$ nm. Les résultats des mesures des indices de réfraction sont donnés dans le Tableau 10.

	n ± 0,001		
	λ = 633 nm	λ = 1304 nm	λ = 1540 nm
Verre 2S2G (e = 4 mm)	2,361	2,259	2,251
2S2G pulvérisé (e = 1,2 μm)	2,362	2,254	2,245
Verre 2S1G (e = 3 mm)	2,301	2,208	2,200
2S1G pulvérisé (e = 1,7 μm)	2,362	2,247	2,238

Tableau 10 : Indices de réfraction du verre 2S2G et 2S1G et d'une couche mince de ces matériaux mesurés par m-lines.

Une étude plus poussée a pu être réalisée sur les guides planaire de type 2S2G nous permettant de comparer plusieurs guides d'épaisseur relativement proche (Tableau 11).

	Epaisseur	n ± 0,001		
		633 nm	1302 nm	1540 nm
Cible 2S2G	4mm	2.361	2.259	2.251
Film 2S2G	910 nm	2,360	2,252	2,244
Film 2S2G	1160 nm	2,362	2,254	2,245
Film 2S2G	1260 nm	2,361	2,253	2,244

Tableau 11 : Indices de réfraction de films minces 2S2G déposés par pulvérisation suivant différentes épaisseurs, mesurés par m-lines.

Les indices de réfraction dans le cas des couches minces 2S2G sont très proches de la valeur du verre massif. Nous pouvons remarquer que la courbe de dispersion des indices est sensiblement différente et peut sans doute s'expliquer par la variation de composition entre la couche et le verre massif. Dans le cas de la couche 2S1G, malgré la finesse des lignes noires traduisant une bonne qualité de la couche, les valeurs des indices de réfraction sont plus hautes que celles d'un verre 2S1G. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la couche mesurée par m-lines ne correspond pas à la cible de départ pris comme référence. Aussi, une étude plus systématique sur cette composition devra être également réalisée en considérant les matériaux cibles comme référence tout en faisant varier les épaisseurs des couches. Par ailleurs, une étude réalisée par ellipsométrie des couches 2S2G PLD a mis en évidence des indices de réfraction nettement supérieur à ceux obtenus par pulvérisation cathodique ($1,54\mu\text{m}$ $n = 2,30$). Ce comportement pourrait être dû à l'importante énergie cinétique véhiculée par les particules du plasma causée par une énergie excessive des impulsions laser utilisées en PLD. Ce phénomène peut provoquer la densification de la structure des films à relier avec l'augmentation des indices de réfraction et le déplacement de la longueur d'onde de coupure. Les défauts enregistrés en spectroscopie peuvent participer à cette augmentation de l'indice de réfraction et augmenter le coefficient d'extinction à ces longueurs d'ondes. Une étude comparative utilisant la même technique de mesure devra être effectuée en parallèle sur les couches PLD afin de mieux comprendre et de discriminer les phénomènes mis en jeu.

Une cartographie des indices de réfraction ainsi que de l'épaisseur mécanique a été réalisée en collaboration avec M. Cathelinaud et W. Shen de l'Institut Fresnel de Marseille sur une couche de 2S1G de $1,7\mu\text{m}$ d'épaisseur. Toutes les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre fibré dont la résolution est de 5nm et l'intervalle de mesure compris entre 500nm et 1600nm pour une incidence quasi normale. Le diamètre de la surface explorée est de 1mm. Le référentiel de la mesure est le centre du substrat. Neuf mesures spectrophotométriques, espacées chacune d'elles de 2mm par rapport au centre, ont permis d'effectuer une cartographie. Grâce à ces mesures en réflexion et transmission localisées, la détermination d'indice a pu être effectuée en utilisant un modèle inhomogène linéaire, avec une précision sur les mesures des propriétés optiques de 0,05; compte tenu de la taille du spot de mesure et du bruit résultant.

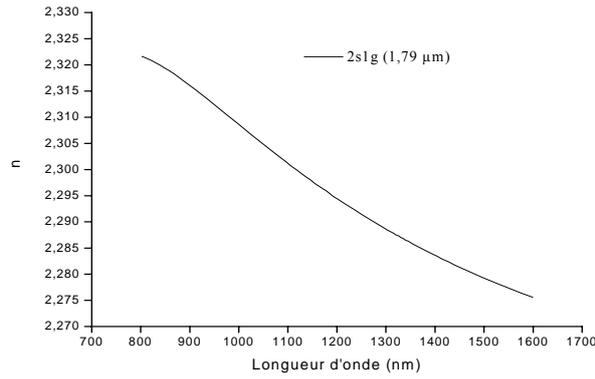


Figure 28: Indice de réfraction d'une couche 2S1G mesuré par un spectrophotomètre fibré.

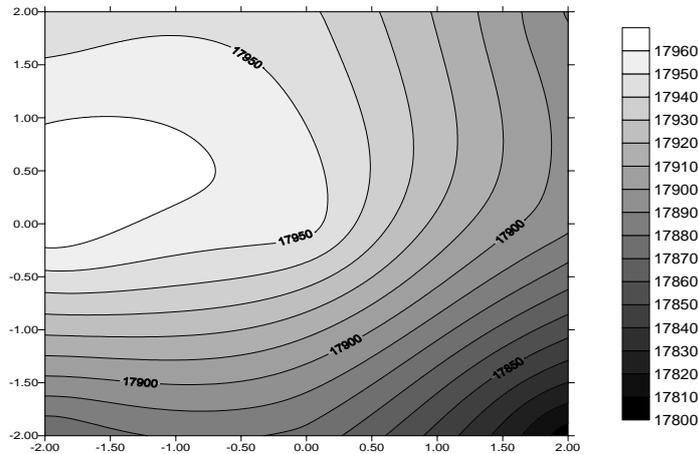


Figure 29 : Cartographie d'épaisseur mécanique (\AA) d'une couche 2S1G, la zone explorée correspondant à celle de la mesure de l'indice de réfraction.

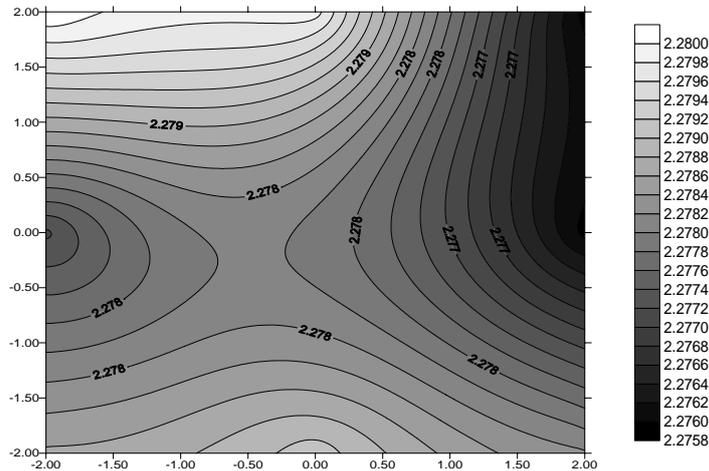


Figure 30 : Cartographie d'indice de réfraction de la couche 2S1G à 1540nm sur la même zone explorée que pour la mesure d'indice de réfraction.

Compte tenu de la précision des mesures spectrales réalisées par spectrophotométrie, l'indice peut être considéré égal à 2,28 en accord avec la valeur de 2,24 obtenu par m-lines sur une couche d'épaisseur comparable ($\lambda=1540$ nm).

4.6. Caractérisation spectroscopique

Les capteurs biochimiques s'appuient souvent sur des techniques de détection de variation de fluorescence. L'exploration des propriétés de fluorescence dans des guides sulfures dopés terres rares, dont le domaine spectral peut s'étendre du visible au moyen IR suivant les compositions vitreuses sélectionnées, nous est apparu comme prometteur.

Le but de cette étude exploratoire est en premier lieu de démontrer la faisabilité du dopage par des terres rares des couches minces sulfures, d'en détecter la fluorescence et déterminer la durée de vie de niveau excité caractéristique. De plus l'incorporation des terres rares dont l'efficacité de fluorescence est très sensible à toutes impuretés, notamment la concentration de [SH] ou [OH] et à la modification de son environnement structural, devrait permettre par son rôle de sonde locale de caractériser la qualité des couches minces et d'optimiser les paramètres de dépôts et de recuit.

Pour cela des cibles dopées à 1000 ppm en ions Tm^{3+} et des cibles dopées à 5000 et 15.000 ppm en ions Er^{3+} ont été réalisées. Le diagramme énergétique de l'erbium et du thulium figure au chapitre I. Les couches dopées obtenues par pulvérisation cathodique (Tm^{3+} , Er^{3+}) et PLD (Er^{3+}) ont été caractérisées

4.6.1. Luminescence

Le principe de mesure de la photoluminescence est décrit sur la Figure 31.

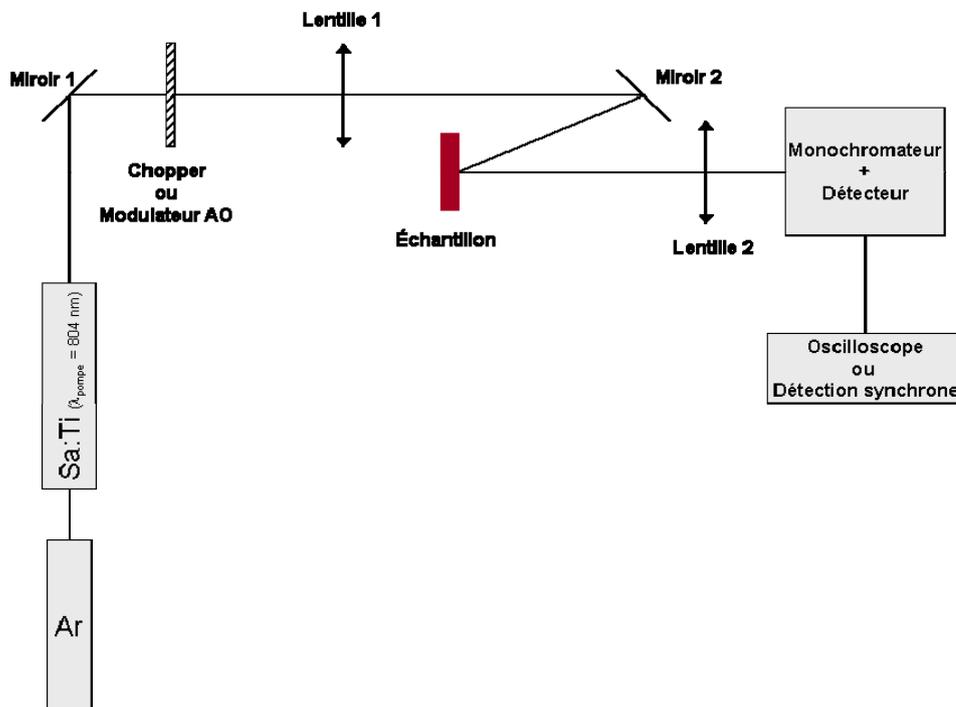


Figure 31 : Montage de la mesure de photoluminescence.

Cette méthode a été utilisée pour observer la photoluminescence dans nos couches. Les mesures ont été effectuées au Centre Interdisciplinaire de Recherche Ions Lasers (CIRIL) à Caen avec Patrice Camy et Jean-Louis Doualan pour l'étude concernant l'ion Er et par Anne-Marie Jurdyc et Bernard Jacquier du LPCML de l'université de Lyon pour le Thulium. Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à température ambiante. Le pompage optique est réalisé avec un laser Ti:Sa pour une longueur d'onde de pompe de 804 nm. Un chopper placé sur le chemin du faisceau laser permet d'obtenir un signal de fréquence 66 Hz. Pour les émissions à 0,98 et 1,54 μm de l'ion Er^{3+} , le signal est détecté grâce à une photodiode InGaAs étendue (détection de 1,2 à 2 μm) et pour le Tm^{3+} une photodiode germanium a été utilisée. Les spectres de fluorescence sont corrigés de la réponse spectrale du montage (filtres, monochromateur et détecteur).

Pour le thulium, une mesure a été effectuée par excitation du niveau $^3\text{H}_4$, le spectre de fluorescence mesuré sur une couche mince 2S2G dopé à 0,1% en ions Tm^{3+} est indiqué sur la Figure 32.

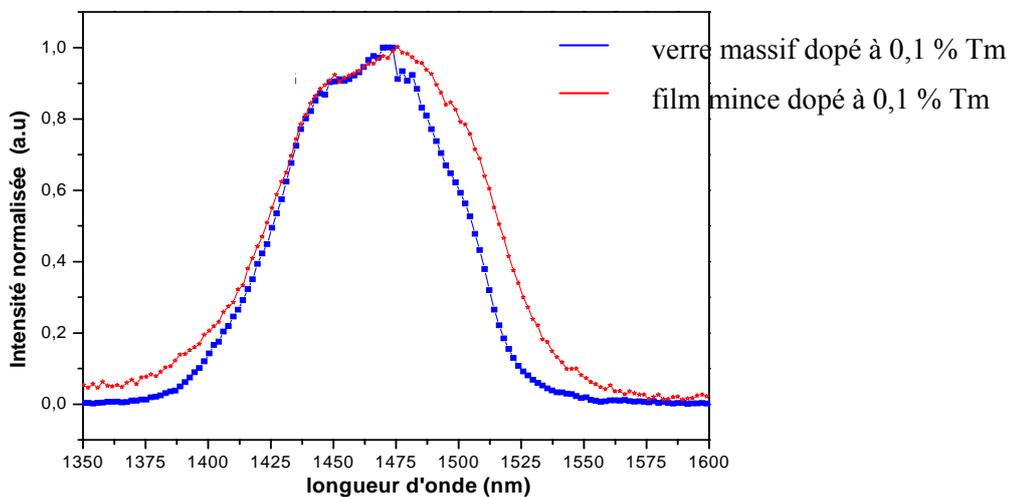


Figure 32 : Spectre de luminescence d'un verre 2S2G et d'une couche mince dopé à 0,1% Tm^{3+} pour la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ (épaisseur de la couche = 1,6 μm).

La luminescence du Thulium pour la transition $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$ est clairement observée dans les couches minces déposées par pulvérisation et est similaire à celle obtenue dans le verre massif.

La Figure 33 représente les spectres de fluorescence dans le domaine de 0,95 à 1,60 μm d'un verre massif et d'une couche mince 2S2G dopée à 5000 ppm en Er^{3+} déposées par PLD et par pulvérisation. Comme on peut le constater, on détecte la photoluminescence de la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ pour les deux couches étudiées mais pour la transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ seule la couche déposée par pulvérisation a donné une réponse spectrale.

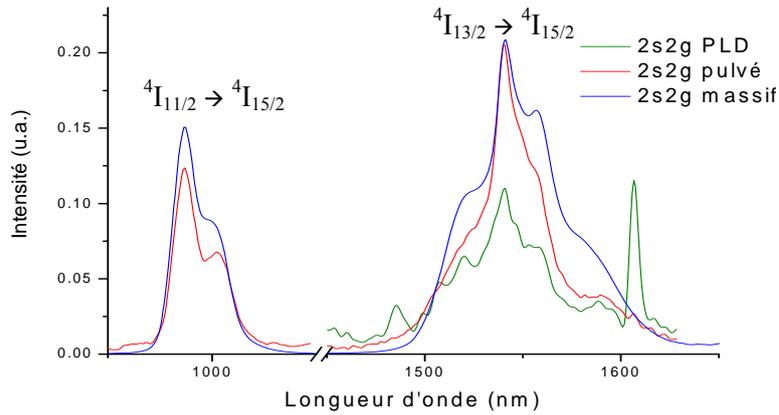


Figure 33: Spectre de photoluminescence des deux transitions ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1,54 μm) et ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (0,98 μm) de l' Er^{3+} dans un film 2S2G déposé par pulvérisation et PLD ($e = 6 \mu\text{m}$), comparativement au verre massif

La luminescence de l'Erbium pour les couches déposées par pulvérisation et le verre massif donne un résultat similaire, ce résultat prouve que les ions erbium sont bien incorporés dans les films déposés par pulvérisation. Le pic d'émission de la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ est centré sur 1,54 μm , il est donc légèrement décalé par rapport à la fenêtre des télécommunications à 1,55 μm . La largeur à mi-hauteur est de 35 nm, largeur correspondant à celle de l'erbium dans une matrice silice.

De plus, l'absence de la multiplicité des pics montre que l'erbium se trouve bien incorporé à la matrice et non sous forme de cristallites. Dans le cas des couches PLD, des mesures supplémentaires doivent être réalisées afin de vérifier qu'il n'y ait pas de cristallisation du sulfure d'erbium avec le dépôt.

4.6.2. Durée de vie

La durée de vie de photoluminescence est un paramètre important puisqu'il est le reflet des mécanismes de dépeuplement de niveaux d'énergie. La durée de vie des niveaux excités est mesurée par l'analyse de leurs déclins de fluorescence. Ce déclin correspond à la décroissance de l'intensité lumineuse pour une transition donnée et est décrit dans le cas d'une décroissance exponentielle par la relation (II. 19):

$$I(t) = I_0 \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad \text{II. 19}$$

La méthode la plus souvent rencontrée est la détermination du temps de vie (τ) à $1/e$. L'objectif de cette première étude était de mieux appréhender l'effet de la concentration et de l'épaisseur des couches en mesurant la durée de vie du niveau ${}^3\text{H}_4$ des ions Tm^{3+} et le niveau ${}^4I_{13/2}$ des ions Er^{3+} dans des couches 2S2G élaborées par pulvérisation RF.

Les conditions expérimentales pour la mesure de durée de vie pour l'ion Tm^{3+} étaient les suivantes : laser à impulsions (durée de l'impulsion de quelques nanosecondes) : OPO pompé par un laser Nd :YAG, la longueur d'onde d'excitation est fixée à 800nm ; monochromateur H25 (Jobin-Yvon),

longueur d'onde de détection 1,48 μm ; Photomultiplicateur IR refroidi à l'azote liquide ; Oscillateur numérique (Lecroy). Le temps de réponse du système est égal à 0,25 μs (R=1k Ω).

Sur les mesures réalisées, on remarque la non-exponentialité des durées de vie, elles ont donc été déterminées à l'aide de l'équation suivante :

$$\tau = \frac{\int I(t)dt}{I(0)} \quad \text{II.20}$$

Les valeurs des durées de vie du niveau $^3\text{H}_4$ sont indiquées dans le Tableau 12.

Taux de dopage Tm ³⁺ (%at.)	Epaisseur	Durée de vie du niveau $^3\text{H}_4$ (μs)
0,5%	4,5 μm	27
0,5%	2 μm	28
0,1%	2 μm	47
0,1% (300°C 1h)	2 μm	43

Tableau 12 : Durée de vie des films 2S2G dopés Tm³⁺ à 1,47 μm suivant différentes concentrations, épaisseurs et recuits.

Le déclin du $^3\text{H}_4$ du thulium est non exponentiel et la durée de vie est inférieure à celle enregistrée sur échantillon massif (50 μs au mieux sur couche pour 120 μs de durée de vie radiative estimée sur le massif). On peut supposer que les couches sont perturbées par des défauts ou une non homogénéité dans la distribution des ions.

Dans le cas de l'erbium, nous avons effectué la mesure de durée de vie uniquement pour la transition $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Le montage de mesure est présenté sur la figure 34. L'excitation du niveau $^4\text{I}_{13/2}$ de l'ion Er³⁺ est assurée par un oscillateur paramétrique optique, pompé à 355 nm par un laser Nd:YAG triplé. Ce montage permet d'obtenir des pulses de 5-6 ns (~3mJ) pour des longueurs d'onde comprises entre 420 nm et 2,2 μm . Un jeu de prisme est ensuite utilisé pour séparer le signal de son complémentaire. Le signal de fluorescence à 1,5 μm est détecté par une photodiode InGaAs refroidie par effet Peltier. L'analyse temporelle est réalisée par un oscilloscope numérique. Pour couper le signal du laser réfléchi à la surface de l'échantillon, des filtres sont placés à l'entrée du monochromateur.

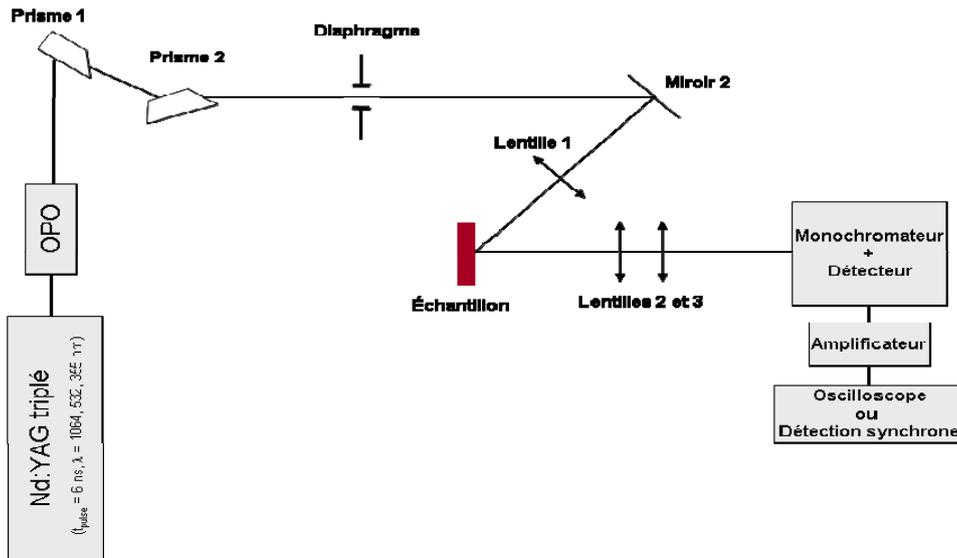


Figure 34 : Schéma de montage des mesures de durée de vie

La figure 35 présente un graphe obtenu lors d'une mesure de la décroissance du niveau $^4I_{13/2}$ sur une couche 2S2G dopé à 5000 ppm en Er^{3+} .

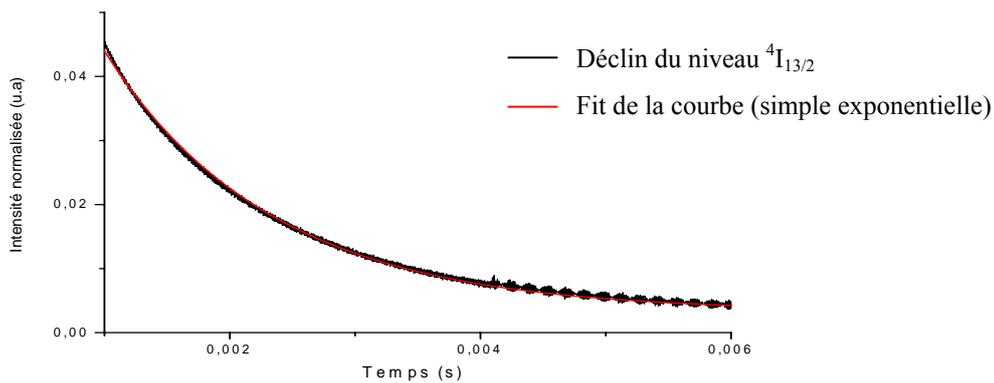


Figure 35: Courbe de durée de vie à $1,54 \mu\text{m}$ d'une couche 2S2G + 0.5% Er

Les enregistrements des durées de vie des couches pulvérisées et PLD ont démontré un comportement similaire à celui enregistré pour le Tm^{3+} , c'est-à-dire, une diminution de la durée de vie avec la concentration. Les interactions ion-ion, dont la probabilité augmente avec la concentration, sont sans doute à relier avec cette chute de la durée de vie. Des études plus poussées sur ces matrices sont réalisées sur verres massifs et fibres mais ne rentrent pas dans le cadre de cette thèse et ne seront donc pas détaillées ici (cf. Thèse de Virginie Moizan 2008). Il est également à noter que les couches PLD présentent une durée de vie très inférieure à celle des couches pulvérisées (Tableau 13).

Méthode de dépôt	Taux de dopage en Er	τ (ms)
Pulvérisation	0,5 % at.	1,43
	1,5 % at.	1,10
PLD	0,3 % at.	0,31
	1,4 % at.	0,17

Tableau 13 : Valeurs de durée de vie du niveau $^4I_{13/2}$ en fonction de la méthode dépôt et du taux de dopage.

Les valeurs des couches pulvérisées sont encourageantes, à titre de comparaison les valeurs sur verre massif 2S2G dopé à 0,5 % en Erbium sont de l'ordre de 2,5 ms. Mais ces valeurs sur massif pour de telle concentration sont entachées d'une erreur provenant de la réabsorption de la fluorescence par le niveau fondamental. Ce comportement provoque un allongement artificiel de la durée de vie. Dans le cas des couches minces en s'affranchissant de ce problème, on se rapproche de la valeur plus proche de la réalité établi par la relation de Fuchtbauer-Ladenburg (1,83ms) pour la transition ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ dans un verre massif à partir de son spectre d'absorption.

Par ailleurs, il a été constaté que le recuit n'entraînait ni d'amélioration ni de détérioration de la rugosité des couches (page 56). Ainsi faisant suite aux essais réalisés sur les couches dopées au Tm^{3+} , les durées de vie ont été mesurées afin de déterminer les conditions optimales de recuit, susceptibles d'améliorer les pertes optiques ou tout au moins d'optimiser les propriétés spectroscopiques des terres rares. Deux couches ont subi un recuit flash avec un four à lampe halogène où des tendances similaires à celles obtenues avec un recuit traditionnel sont observées. Cette méthode de recuit ultra-rapide permet d'améliorer la durée de vie des couches sans avoir de problème lié à une différence de coefficient de dilatation entre le substrat et la couche mince, dû à un temps de recuit trop long.

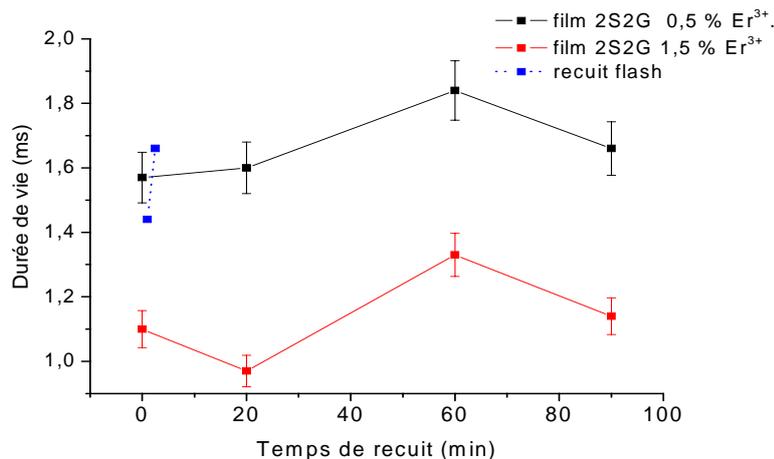


Figure 36 : Valeurs de durée de vie du niveau ${}^4I_{13/2}$ suivant le traitement thermique appliqué aux couches dopées Er^{3+} (recuit classique et recuit flash).

On constate qu'en effectuant un recuit adapté, les valeurs tendent à se rapprocher de celles du massif ce qui est plutôt encourageant. Nous n'avons pu observer de telles tendances dans le cas des couches PLD où les défauts doivent être plus majeurs.

Par ailleurs, les valeurs obtenues sont relativement proches de celles enregistrées dans la littérature. Un temps de durée de vie de 1,5 ms a pu être mesuré sur une couche mince GeAsSe :Er par V.Balan [8], ainsi que des durées de vie de 1,6 et 2,3 ms dans des couches AsS et AsSSe :Er par Fick et al. [67].

5. Guides d'ondes canalisés

La réalisation d'un guide d'onde nécessite un confinement maximum de l'énergie pour le signal et un bon recouvrement des faisceaux dans la région active de la structure pour un amplificateur optique. La réalisation d'un guide tridimensionnel, qui permet le confinement à la fois suivant l'axe O_x et suivant O_y , devient donc nécessaire. Le but étant d'obtenir des pertes optiques les plus faibles possibles, un angle de marche proche de 90° , un fond de gravure propre et un guide bien défini sont nécessaires.

Différentes méthodes peuvent être envisagées pour réaliser des guides d'ondes à base de verres de chalcogénures. Dans un premier temps, les différentes méthodes vont être brièvement présentées. Puis les résultats obtenus sur nos couches minces ainsi que les mesures de pertes seront détaillées.

5.1. Etat de l'art

5.1.1. Photosensibilité des verres de chalcogénures

De toutes les études sur les verres chalcogénures, ce sont les effets photosensibles qui sont le plus référencés dans la littérature. Considérant la faible énergie des verres (1-3 eV), il est facile, par simple illumination avec un laser en lumière visible, d'induire des changements photoinduits de l'ordre structural (changement de densité, photoexpansion), optique (changement d'indice de réfraction, photonoircissement), chimique (photodissolution). On attribue ces effets aux bris de liens chimiques et au réarrangement (rotation, changement d'angle) de molécules dans la matrice de verre [68, 69].

L'effet photosensible est utilisé afin d'induire par écriture laser, des guides canaux dans des couches minces, ce phénomène se nomme la photoinscription. Sous l'effet d'une illumination à une longueur d'onde appropriée, l'indice de réfraction de la couche se trouve modifié, entraînant la réalisation d'un guide d'onde [70, 71, 72, 73]. Une irradiation dans l'UV (244 nm) a permis d'inscrire un guide canalisé (0,5 dB/cm) dans des verres de GaLaS par photocontraction en surface d'une largeur de 13 μm par 6 μm . Un effet similaire a récemment été enregistré sur une couche de As_2S_8 [83, 84]. A notre connaissance, dans la zone de transparence du verre, la technologie par irradiation laser femtoseconde à 800 nm n'a encore jamais démontré de guidage par photoinscription dans le cas des verres de chalcogénures.

Notons également des études sur l'activation de la photodissolution d'ions Ag par illumination [74, 75] ou par voie thermique [76, 77]. Des phénomènes d'absorption ou de diffusion sont souvent indiqués qui augmentent les pertes optiques avec la photodissolution de l'argent. Les pertes par propagation sont de l'ordre de 9 dB/cm à 1480 nm dans une couche de As_2S_3 de 700 nm d'épaisseur [85]. Dernièrement dans une couche GeS_2 , il a été annoncé un changement contrôlé de l'indice de

réfraction de l'ordre de 0,02 à 0,04 permettant un guidage de la lumière avec des pertes de l'ordre de 0,7dB/cm [86]

5.2. Techniques sélectionnées

Nous avons décidé de nous intéresser à la gravure des couches minces chalcogénures car elle offre le potentiel de pouvoir fabriquer des guides canaux multicouches avec une différence d'indice de réfraction plus élevées que par la méthode de photoinscription ($\Delta n_{\max} = 0,025$ [78]). Peu de travaux concernant cette méthode ont été, à ce jour, réalisés [8]. On distingue la gravure par voie chimique de celle par voie physique, mais pour les deux méthodes, une première étape de photolithographie est nécessaire. Toute cette étude sur la gravure des couches minces a été réalisée à l'Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes (IETR) en partenariat avec Hervé Lhermite ainsi qu'à l'ENSSAT de Lannion.

5.2.1. Photolithographie

La photolithographie permet de délimiter l'extension latérale des matériaux sur le substrat. Les motifs deviendront par la suite les différentes zones actives. Le schéma de principe est donné sur la Figure 37.

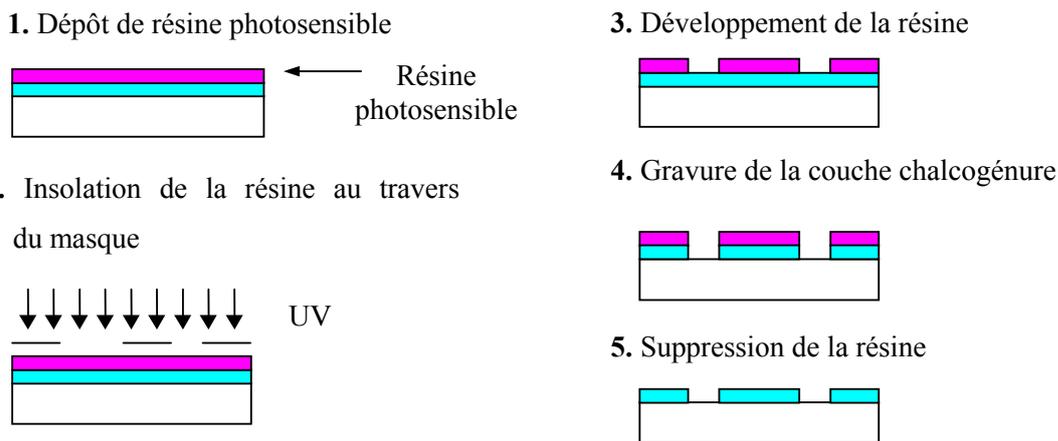


Figure 37 : Principe de la photolithographie

Le principe est composé de trois étapes que sont :

1- application de la résine photosensible à la surface de la couche mince sous la forme d'un film fin adhérent à la surface et qui devra aussi résister à la gravure.

2- insolation de la résine à l'aide d'un rayonnement UV au travers d'un masque. Les zones irradiées vont voir leur solubilité évoluer selon le type de résine (positive ou négative) utilisé.

3- développement de la résine afin de faire apparaître les zones à graver.

Dans notre étude, la résine utilisée est une résine négative, le rayonnement ultraviolet entraîne une polymérisation des zones exposées conférant ainsi à ces zones une tenue particulière au développeur alors que les parties non insolées disparaissent sélectivement dans le solvant. Le film de résine est

obtenu par un procédé d'enduction centrifuge. Deux principales méthodes ont été mises en place soit afin d'obtenir un dépôt de résine épais et résistant à la gravure mais dont les guides offrent une moins bonne définition latérale ou alors un dépôt plus mince de résine offrant des guides mieux définis mais dont l'adhérence de la résine ne permet pas son élimination totale lors du délaquage.

Le masque utilisé offre un éventail de tailles de guides allant de 3 à 400 μm afin de pouvoir obtenir un panel complet en terme de largeur de guides.

5.2.2. Gravure chimique (voie humide)

Les verres de chalcogénures sont sensibles à l'action des bases. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers la gravure chimique par des solutions basiques. Faute de temps, un seul essai a été réalisé en gravure chimique, seule la faisabilité de la gravure par voie humide a donc été démontrée.

La couche a été plongée dans un bain de NaOH de concentration $3 \cdot 10^{-1}$ M durant 1min 10s. On constate sur les images MEB que lors de la gravure par voie humide, la couche a aussi été attaquée sur les côtés, l'angle de marche confirme que la gravure est isotropique (toutes les directions de l'espace) ce qui crée des attaques latérales notamment dans les zones protégées par la résine. Mais l'avantage principal de la gravure chimique par rapport à la gravure physique est sa forte sélectivité lors de la gravure (la vitesse de gravure du film de chalcogénure est supérieure à celle de la résine). La vitesse de gravure du 2S2G par de la soude à $3 \cdot 10^{-1}$ M est de 1500 nm/min.

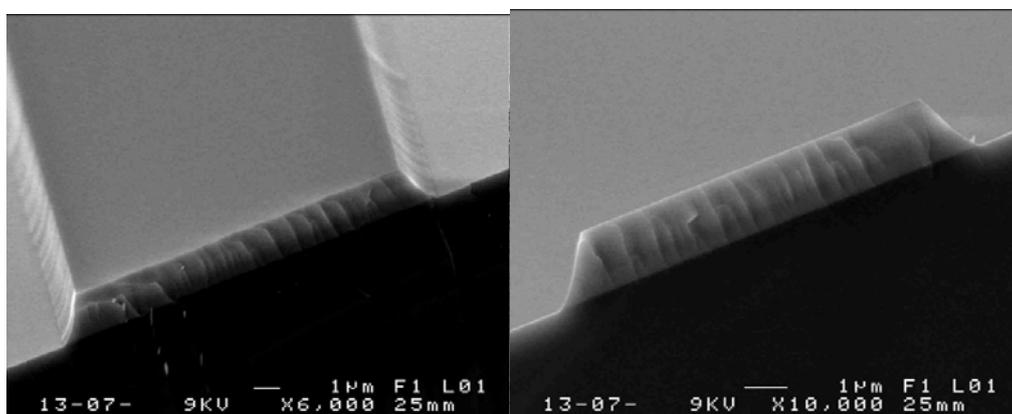


Figure 38 : Images MEB d'une couche 2S2G gravée par une solution de NaOH ($3 \cdot 10^{-1}$ M)

Afin de protéger la couche non gravée lors de l'immersion dans la soude, un dépôt préalable d'aluminium sur la couche sera effectué pour les prochains essais en gravure chimique.

5.2.3. Gravure physique (voie sèche)

La gravure sèche est en réalité une technique de gravure plasma dans laquelle interviennent à la fois les effets de bombardement par des ions et la réaction chimique. On la dénomme R.I.E. (Reactive Ion Etching en anglais). Le procédé de gravure est similaire à celui utilisé pour la pulvérisation

cathodique. Deux batis ont été utilisés pour la gravure, un appartenant à l'ENSSAT de Lannion et l'autre à l'IETR, tous deux étant des Nextral NE 110 et placés en salles blanches.

Dans un premier temps, en l'absence de références bibliographiques concernant l'étude de la gravure physique sur des matériaux dans le système GeGaSbS, nous avons étudié les résultats de gravure en utilisant différents gaz et leur cinétique en fonction des paramètres expérimentaux. Les effets de chaque paramètre sur la qualité de la gravure, à savoir : le fond de gravure, l'angle de marche et la définition des guides ont aussi été regardés.

5.2.3.1. Choix du gaz

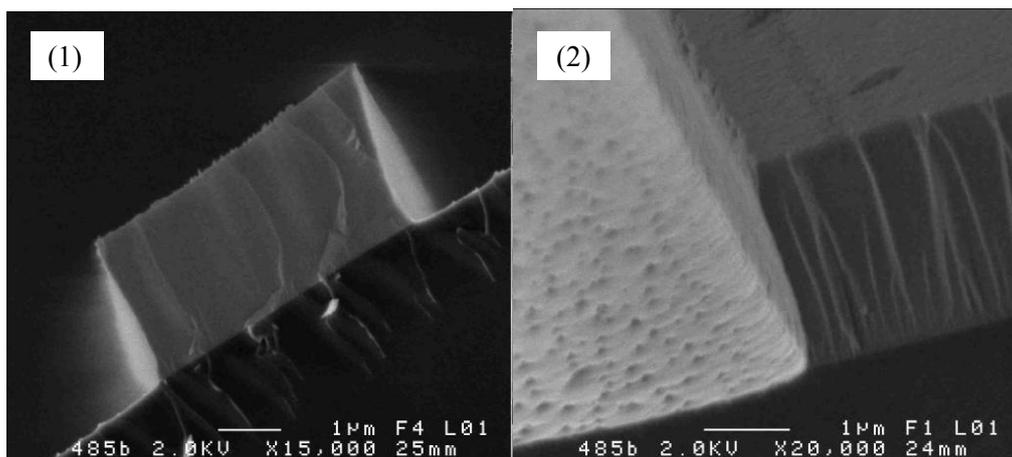
Nous nous sommes orientés vers la gravure par plasma réactif c'est à dire avec un gaz qui réagit chimiquement avec le matériau à graver. Les éléments utilisés dans nos verres de chalcogénures forment des fluorures volatils, il en résulte donc la possibilité d'utiliser des gaz fluorés tels que le SF₆, CHF₃ ou encore CF₄.

Dans un premier temps, le bati utilisé pour graver était équipé de SF₆ et CHF₃, bati de l'ENSSAT de Lannion, nous nous sommes donc intéressés à ces deux gaz.

Le gaz SF₆

Tout le domaine expérimental, en terme de puissance, pression et débit du gaz a été exploité pour le 2S2G obtenu par pulvérisation et le 2S1G PLD. Les images MEB suivantes, prsentrant les meilleurs résultats ont été obtenues dans les conditions de gravure suivantes :

- puissance = 40 W
- pression = 30 mT
- débit SF₆ = 15 sccm (standard cubic centimeter per minute)



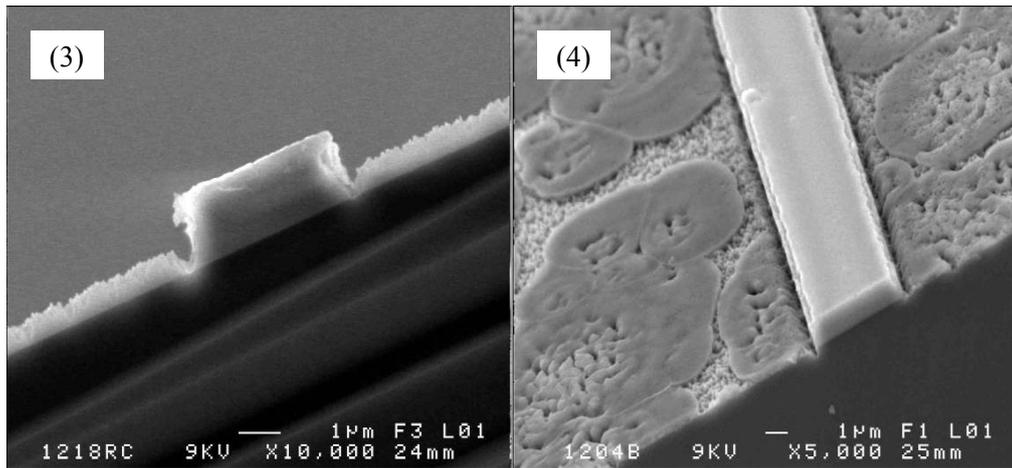


Figure 39: Images MEB du profil d'un guide et du fond de gravure pour un 2S1G PLD (1) et (2) et d'un 2S2G obtenu par pulvérisation (3) et (4)

Sur l'ensemble du domaine de pression, puissance et débit étudié, aucune expérience de gravure n'a été vraiment probante. Les vitesses de gravure pour le 2S2G pulvérisé et le 2S1G PLD sont de l'ordre de 100 nm/min et 400 nm/min respectivement. Le fond de gravure est très médiocre avec néanmoins des flans plutôt droits avec une surgravure à leurs bases.

Le gaz CHF_3

L'étude avec ce gaz a été réalisée partiellement, faute de temps. Seul le 2S2G pulvérisé a été étudié. Afin d'obtenir des guides comportant des pertes optiques faibles et un bon confinement de la lumière, il semble être nécessaire d'utiliser un débit mixte de CHF_3 et O_2 afin de s'affranchir d'une redéposition d'un polymère. Par ailleurs, la vitesse de gravure est très lente au vue de la puissance employée, 30 nm/min avec une puissance de 100 W, une pression de 30 mT et un débit de 25 sccm de CHF_3 et 2 sccm d' O_2 . Les images MEB prouvent la quasi verticalité de la marche de gravure, mais le fond de gravure reste rugueux.

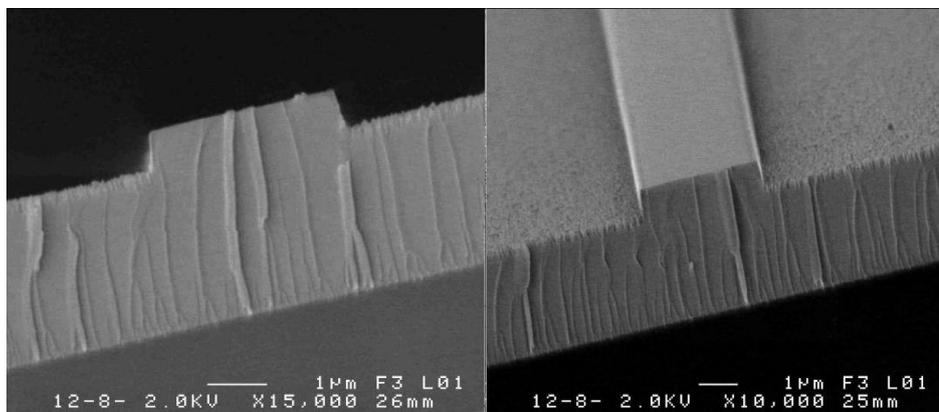


Figure 40: Images MEB d'un 2S2G gravé par un mélange de gaz $\text{CHF}_3 + \text{O}_2$.

L'ajout d'O₂ permet aussi d'augmenter la vitesse avec un rapport de 2. Cette donnée a déjà été confirmée dans la littérature [8, 80].

Le gaz CF₄

Les effets de ce gaz sur la gravure ont été plus particulièrement étudiés en fonction de l'évolution de la vitesse et de la qualité de gravure. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Hervé Lhermitte de l'IETR de Rennes.

Evolution de la vitesse :

Les paramètres tels que le substrat, l'épaisseur de la couche et la résine utilisée (positive ou négative) n'influencent pas la vitesse de gravure. Par contre, la puissance, la pression, le débit et le temps de gravure la font évoluer.

Un des moyens de contrôle de la vitesse de gravure est la puissance. A titre comparatif, la Figure 41 présente la variation de la vitesse en fonction de la puissance pour les quatre types de couches minces:

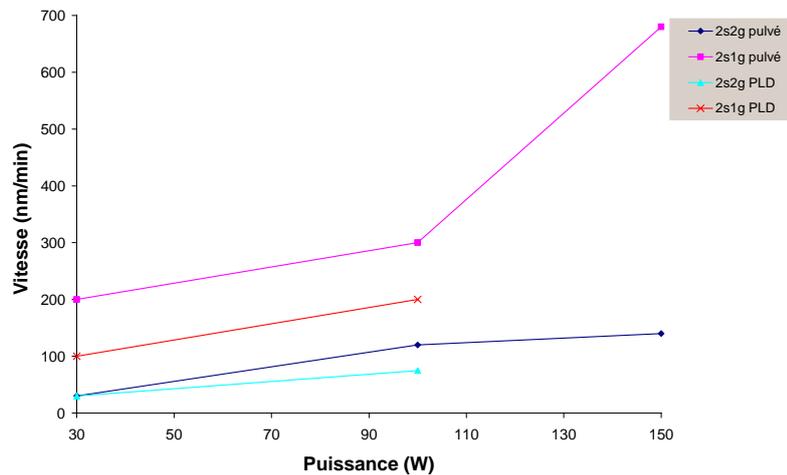


Figure 41 : Variation de la vitesse de gravure en fonction de la puissance pour le 2S2G et 2S1G déposés suivant les deux méthodes (pression = 3 mT, débit CF₄ = 10 sccm)

La puissance a été fixée à 100 W car elle permet d'avoir une vitesse relativement élevée pour pouvoir graver des épaisseurs importantes tout en ayant la possibilité d'un contrôle de la profondeur de gravure. La pression a, quant à elle, été fixée à 3 mT et le débit en CF₄ à 10 sccm. Le Tableau 14 donne les vitesses de gravure dans ces conditions.

		Vitesse de gravure
Pulvé.	2S2G	120 nm/min
	2S1G	300 nm/min
PLD	2S2G	75 nm/min
	2S1G	200 nm/min

Tableau 14 : Vitesses de gravure pour le matériau 2S2G et 2S1G déposé par pulvérisation et le 2S2G, 2S1G déposé par PLD avec une puissance de 100W, une pression de 3mT, et un débit en CF₄ de 10 sccm.

L'ajout d'oxygène durant la gravure, contrairement à ce qui a été démontré pour le CHF_3 , n'augmente pas de façon considérable la vitesse. On arrive rapidement à une saturation en O_2 qui amène même ensuite à une diminution de la vitesse, comme on peut le voir sur la Figure 42.

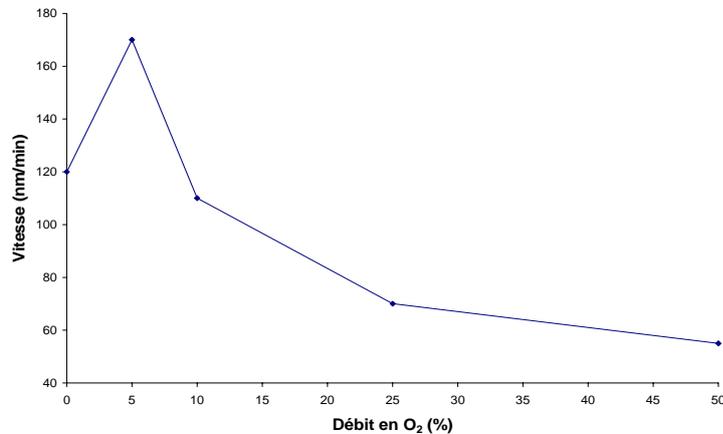


Figure 42 : Variation de la vitesse de gravure en fonction du débit en O_2

Par ailleurs, on observe sur la Figure 43, l'apparition de petits pics sur le flan de gravure lors de l'ajout d' O_2 , il a donc été décidé d'utiliser le CF_4 seul sans ajout d'autre gaz.

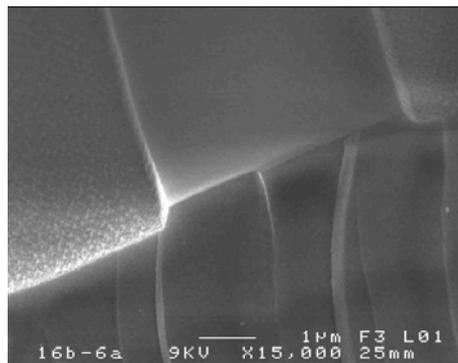


Figure 43 : Image MEB d'une couche 2S2G gravée par un mélange CF_4/O_2 (25/0,5 sccm)

Evolution des qualités optiques

Dans les conditions décrites précédemment, à savoir une puissance de 100 W, une pression de 3 mT et un débit en CF_4 de 10 sccm, la rugosité du fond de gravure n'augmente pas de façon notable (observation faite au MEB, une étude plus précise va être réalisée pour caractériser la rugosité des couches après gravure par AFM).

Un autre point important à vérifier lors de la gravure est l'angle de marche du guide. Celui-ci varie entre 70° et 80° , valeur qui est assez satisfaisante. Un problème persiste sur les guides de tailles réduites (de 2 à 5 μm de largeur), l'élimination de la résine ne s'effectue pas entièrement même avec un temps de délaquage élevé accompagné d'ultrasons.

Les figures suivantes représentent des images MEB, de guides obtenus par gravure physique dans les conditions précédemment citées.

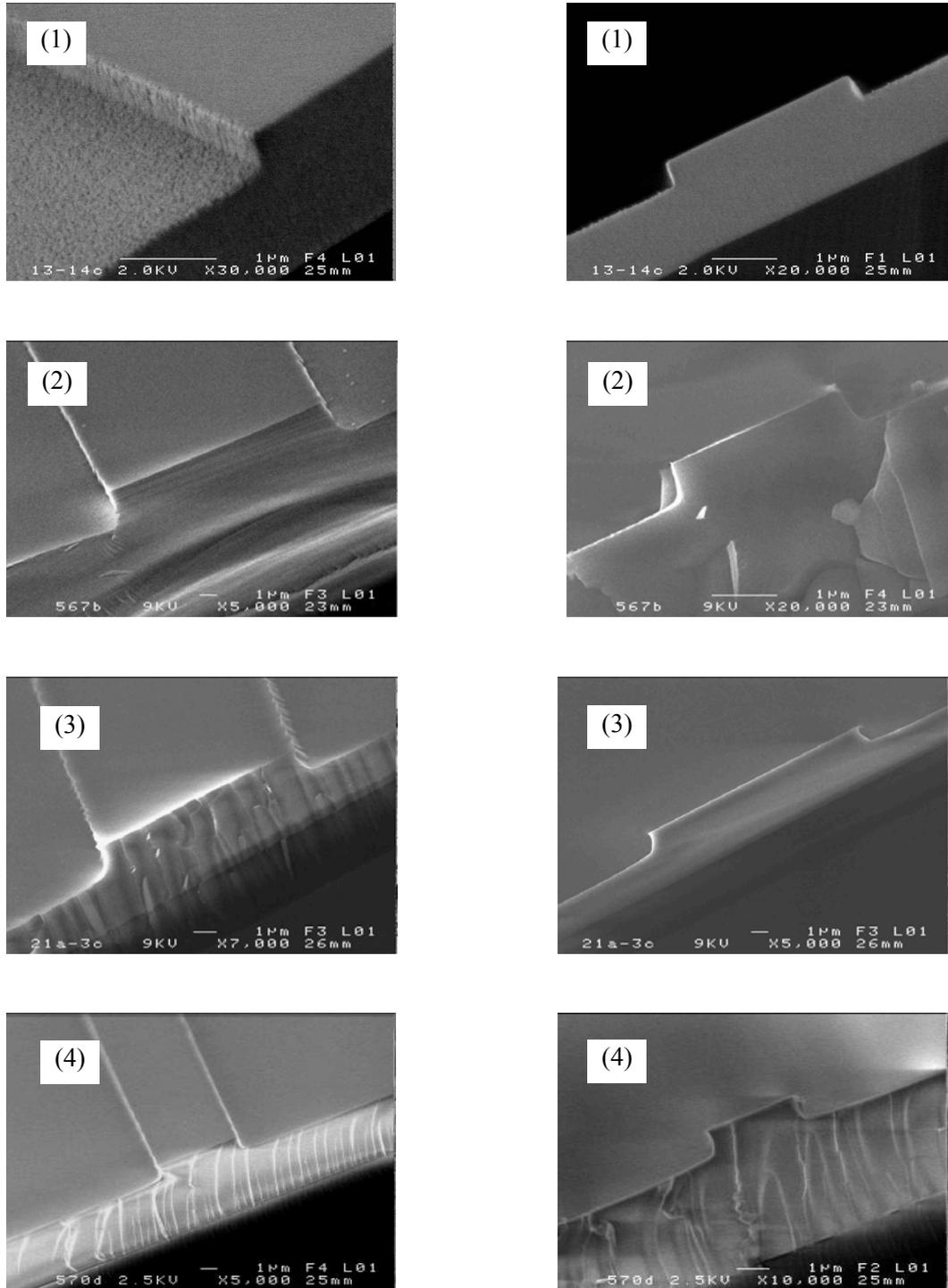


Figure 44 : Images MEB d'un guide 2S2G déposé par pulvérisation et PLD (1) et (2) et d'un guide 2S1G déposé par pulvérisation et PLD (3) et (4).

5.3. Caractérisation morphologique par NanoSIMS

Une couche mince 2S2G gravée par plasma CF₄, a été analysé par NanoSIMS afin d'observer, d'une manière qualitative, la présence des différents éléments (Ge, Sb, S et Ga) dans les zones gravées et non gravées. La Figure 45 représente des images de la surface d'un guide, à l'interface entre une zone gravée et non gravée.

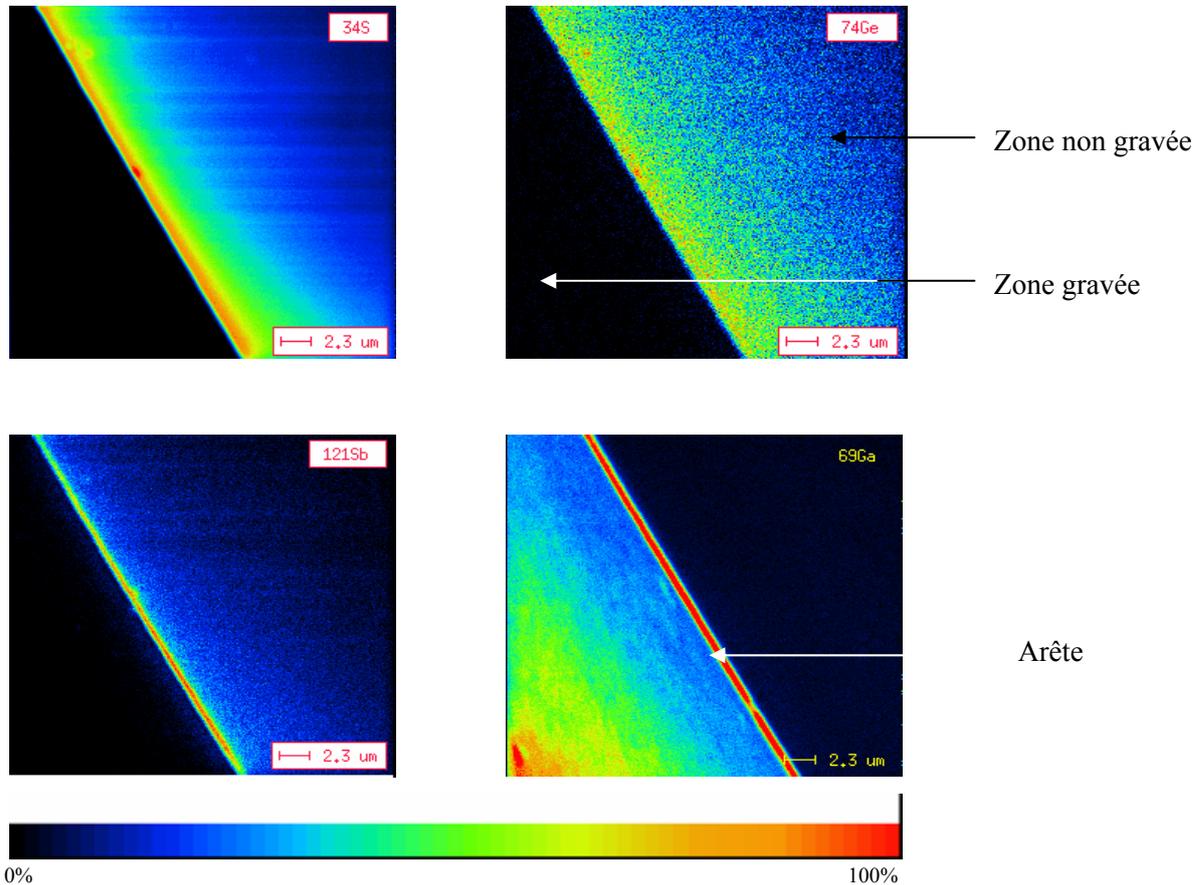


Figure 45 : Images NanoSIMS de l'interface d'un guide 2S2G gravé/non gravé

Au regard de l'analyse, on constate que lors de la gravure, le gallium, à la différence des autres éléments, a tendance à avoir un rendement de gravure plus faible, il est plus abondant dans les régions gravées que celles non gravées. C'est pourquoi par la suite, nous nous sommes préférentiellement orientés vers le 2S1G, composition ne comportant pas de gallium.

Au niveau de l'arête, le fort contraste observé pour les quatre éléments provient d'un artéfact de la mesure.

5.4. Caractéristiques optiques

5.4.1. Mesure du champ proche

La spectroscopie en champ proche fait appel au couplage de la lumière dans un guide, à partir d'une fibre optique. Cette méthode consiste à injecter une onde lumineuse monochromatique par une

extrémité du guide, et à visualiser le profil du signal transmis lors de sa sortie à l'autre extrémité. Le schéma du principe est illustré par la Figure 46.

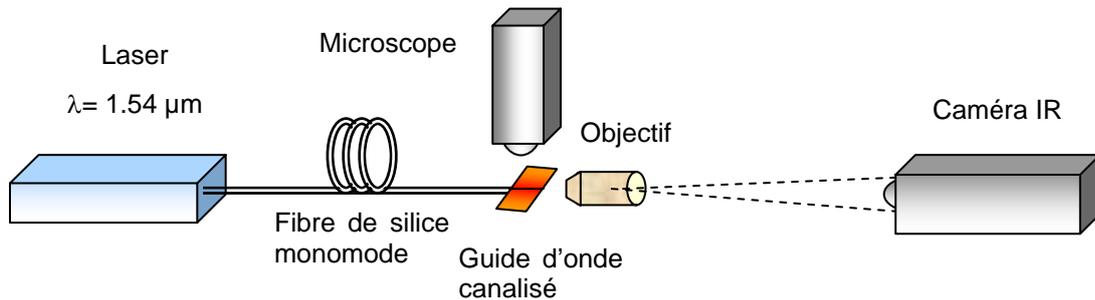


Figure 46 : Représentation schématique d'un montage de champ proche

La lumière monochromatique, émise par une diode laser ($\lambda = 1540 \text{ nm}$), est guidée par une fibre optique monomode vers le guide. La qualité du couplage entre la fibre et le guide est assurée par micropositionnement de la fibre dans les trois directions de l'espace. En sortie de guide, un objectif grossissant permet de focaliser l'image du champ proche sur une caméra infrarouge. Le traitement informatique de cette image fournit alors les profils d'intensité des modes guidés. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec Joël Charrier du laboratoire Foton (Fonctions Optiques pour les Technologies de l'informatiON) de Lannion.

Pour un couplage optimal de la lumière dans le guide, la mise en œuvre de cette technique nécessite des échantillons avec des arêtes de grande qualité optique. Ce critère essentiel est obtenu pendant la préparation des faces d'entrée et de sortie du guide. Seule une couche, à titre d'essai, a été clivée par le LETI de Grenoble avec une machine dédiée aux clives de substrat.

Comme le montre la Figure 47, cela entraîne une nette différence quant à la qualité des faces d'entrée et de sortie, d'où une amélioration du guidage de la lumière au niveau du couplage en entrée et en sortie du film avec une fibre optique.

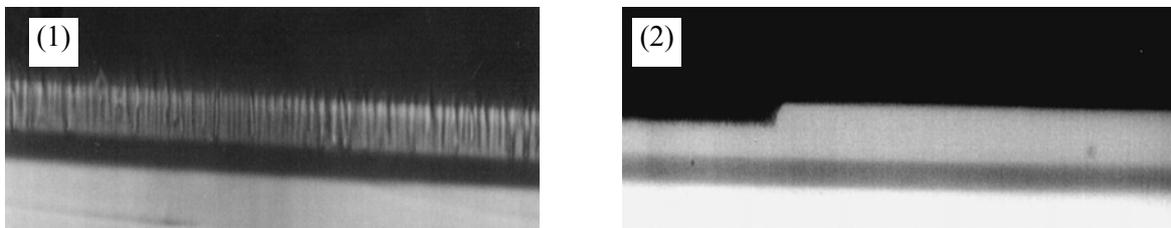


Figure 47 : Images optique des faces d'entrée des deux couches minces obtenue par un simple clivage (1) et clivage effectué au LETI (2).

Les tests de guidage ont été réalisés sur différentes couches minces, ainsi que sur des guides canaux. Tout d'abord, on constate le confinement horizontal de la lumière pour tous les guides planaires réalisés, un exemple est donné Figure 48 pour un guide planaire déposé par pulvérisation.

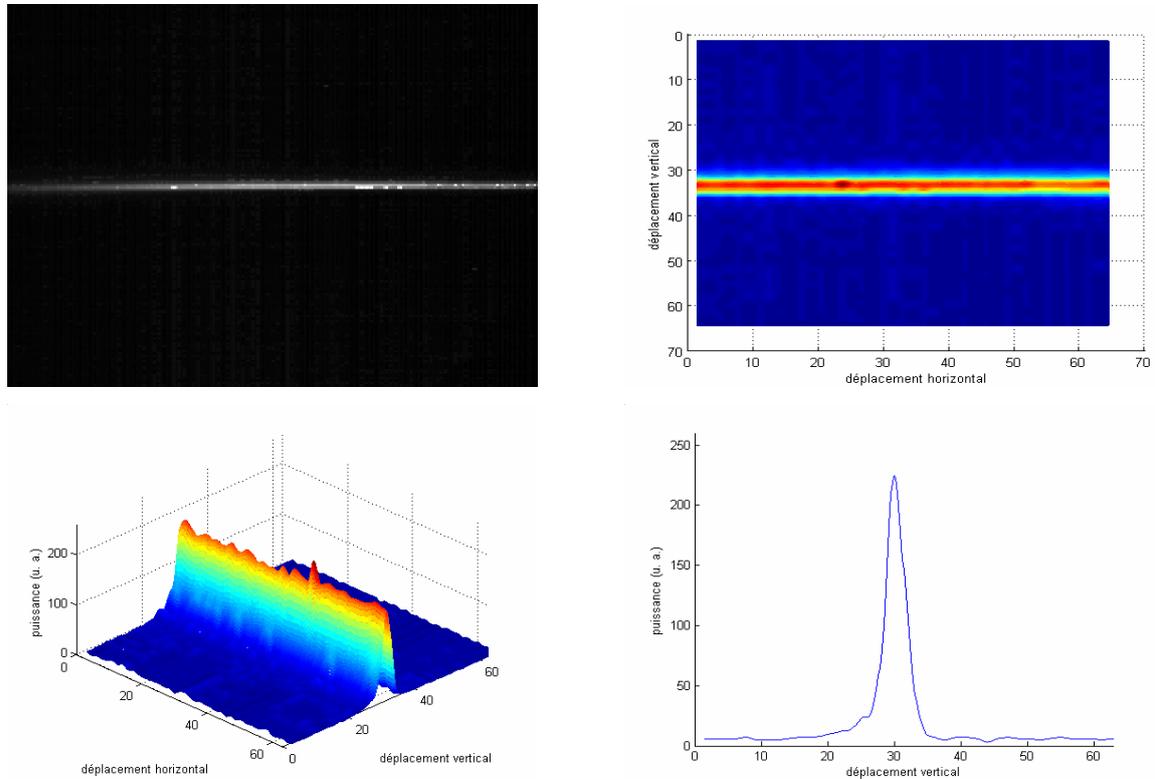


Figure 48 : Images en champ proche d'un guide 2S2G déposé par pulvérisation ($e = 5 \mu\text{m}$) à $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$.

Les mesures en champ proche ont aussi été réalisées sur des guides canaux. La Figure 49 présente la représentation schématique du guide gravé. Les divers guides (de 3 à 300 μm) offrent alors un confinement dans les trois directions de l'espace (cf. Figure 50), seuls des guidages multimodes sont obtenus. Comme il a été démontré auparavant (page 34), pour obtenir un guidage monomode, une couche beaucoup plus fine (épaisseur = 1 μm) est nécessaire, mais cela aurait entraîné plus de difficulté pour l'injection de la lumière dans la couche (injection se faisant avec une fibre ayant pour diamètre 3 μm). L'important de cette première mesure étant de constater un guidage dans différents guides (largeur de guides allant de 3 à 300 μm).

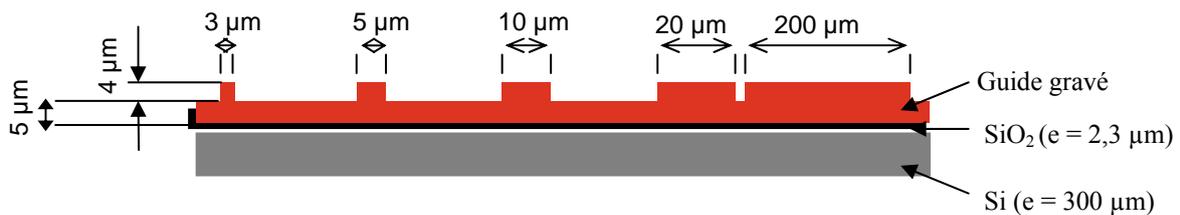
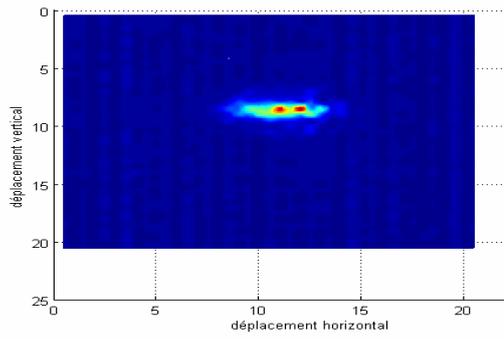
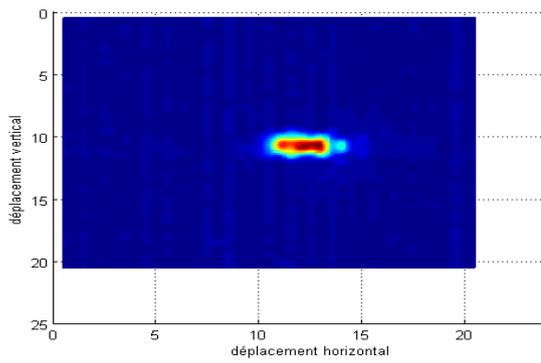
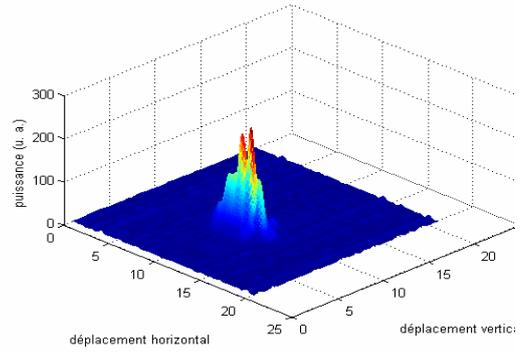


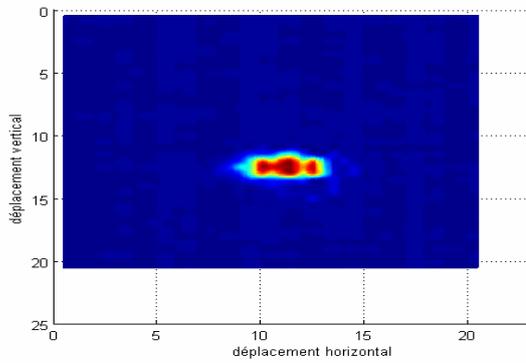
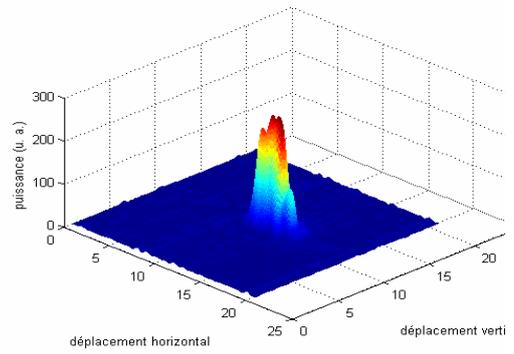
Figure 49 : Représentation schématique d'un guide gravé



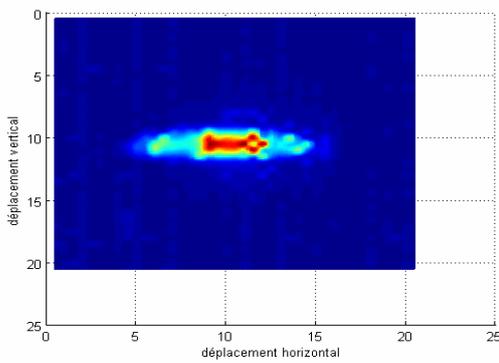
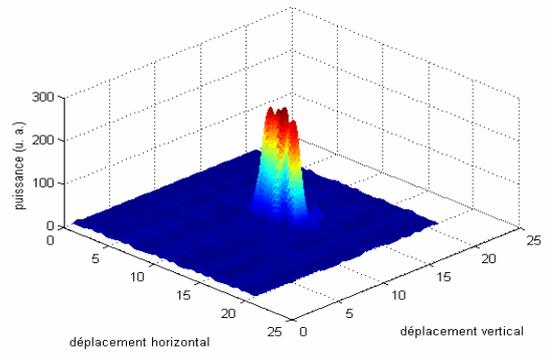
Largueur du guide = $3\mu\text{m}$



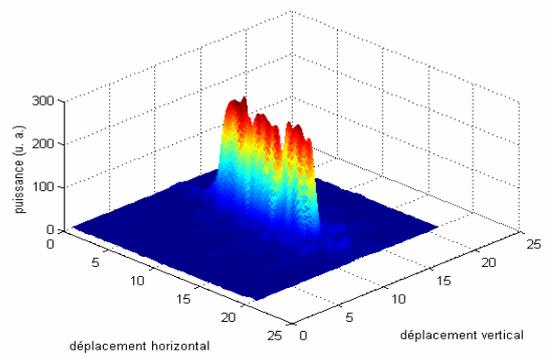
Largueur du guide = $5\mu\text{m}$

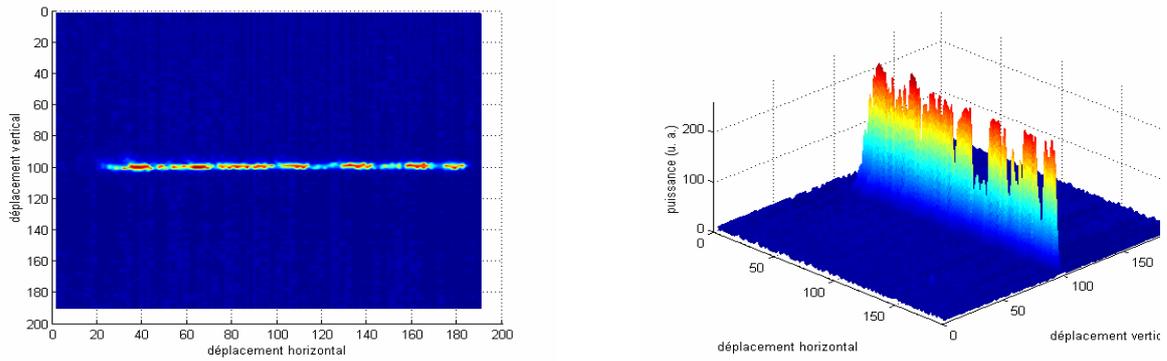


Largueur du guide = $10\mu\text{m}$



Largueur du guide = $20\mu\text{m}$





Largeur du guide = 200 μm

Figure 50 : Images en champ proche de guides avec une largeur de 3, 5, 10, 20 et 200 μm mesurées à 1,54 μm .

5.4.2. Mesure des pertes optiques

Les pertes optiques sont un paramètre important à évaluer dans les dispositifs optiques. Il est nécessaire de distinguer les pertes intrinsèques, inhérentes au matériau et qui donne la limite théorique d'un verre, des pertes extrinsèques, générées par les défauts résultant du procédé de fabrication des guides d'onde, pouvant donc être diminuées par l'optimisation des technologies utilisées. La valeur théorique minimale des pertes, à laquelle on peut s'attendre, a été calculée.

5.4.2.1. Modélisation des pertes par la méthode de l'indice effectif

Les pertes par absorption

Ces pertes ont été calculées à partir du coefficient d'extinction du verre massif (k), on obtient alors des pertes par absorption de l'ordre de 0,01 à 0,02 dB/cm.

Les pertes par diffusion

Les pertes par diffusion proviennent d'imperfections localisées aux interfaces ou au sein de la couche guidante. Ce type de pertes est prépondérant et peuvent avoir différentes origines : défauts de surfaces ou rugosité des interfaces. Le schéma suivant représente une couche déposée sur substrat Si/SiO₂.

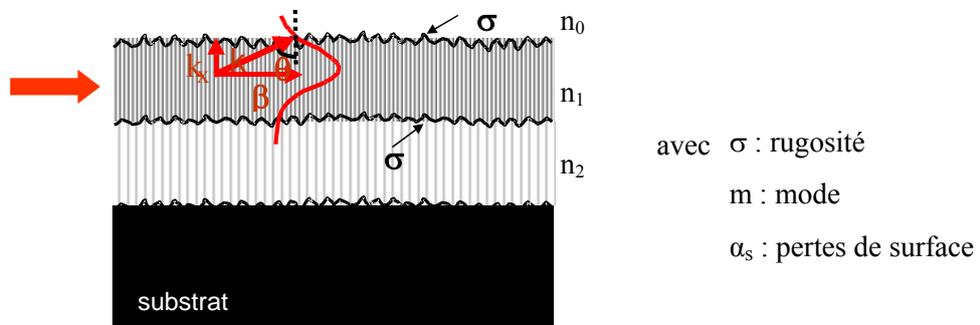


Figure 51 : Représentation d'une couche mince sur substrat SiO₂/Si.

Les pertes par diffusion de surface sont fonction de la rugosité de surface σ_{01} et σ_{12} (entre l'air et la couche guidante d'une part et le substrat et la couche guidante d'autre part), de l'ordre du mode et de

la longueur d'onde [82]. Les deux figures suivantes montrent l'évolution des pertes de surface en fonction de ces trois paramètres.

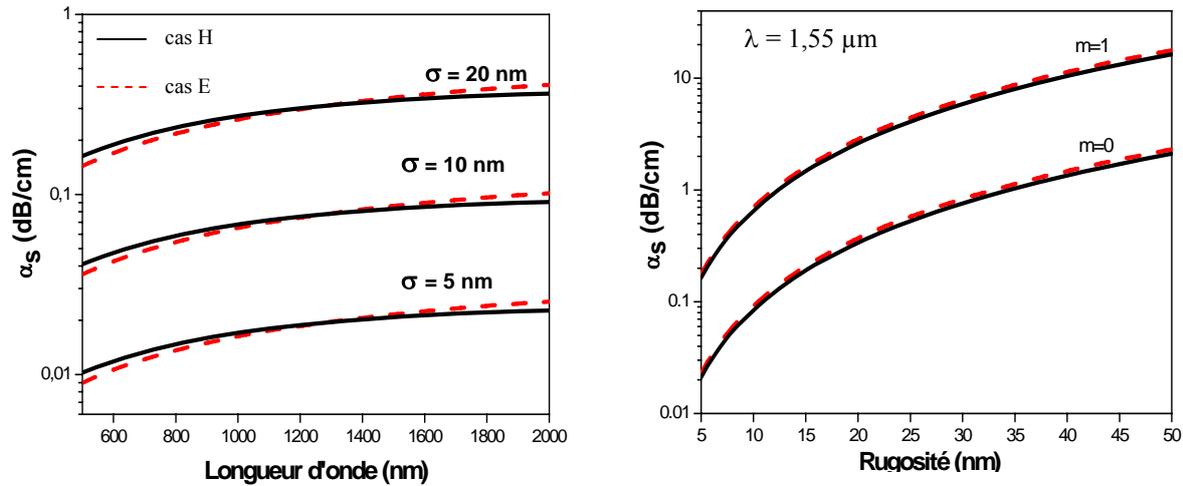


Figure 52 : Evolution des pertes de surface en fonction de la longueur d'onde et de la rugosité.

Au regard de ces graphes, on peut en déduire que les pertes de surface augmentent avec la rugosité de la surface, l'ordre du mode et la longueur d'onde.

Les pertes de surface ont été calculées dans nos guides, en prenant pour σ_{01} et σ_{12} : 2 nm et 0,2 nm respectivement, pour le premier mode et pour une épaisseur de couche de 7 μm , on obtient alors une valeur de 0,007 dB/cm.

5.4.2.2. Principe de la mesure

Les pertes optiques caractérisent l'atténuation que subit le flux lumineux injecté en fonction de la distance notée L parcourue dans le guide d'onde.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer les pertes optiques. La mesure peut s'effectuer en mesurant la puissance injectée P_0 dans le guide et celle issue de celui-ci P_1 . L'atténuation exprimée en dB/cm est donnée par l'équation II.21.

$$\alpha_{dB/cm} = \frac{10}{L} \log \frac{P_0}{P_1} \quad \text{II.21}$$

Cette méthode est dite « end-fire » mais les pertes mesurées contiennent non seulement les pertes intrinsèques au guide mais aussi celles extrinsèques dues au couplage aux extrémités d'entrée et de sortie du guide.

Pour limiter ces erreurs dues au raccordement entre le guide et la fibre, les pertes intrinsèques peuvent être isolées de pertes totales par la technique de « cut-back » (méthode de clivage successif). La méthode consiste à mesurer la puissance à la sortie pour différentes longueurs du guide L_2 et L_1 .

L'atténuation du guide sur la longueur $\Delta L = L_1 - L_2$ est donnée par la relation II.22 [81]:

$$\alpha_{dB/cm} = \frac{10}{\Delta L} \log_{10} \frac{I_2}{I_1} \quad \text{II.22}$$

I_1, I_2 : intensités du signal transmis par le guide de longueur respectivement L_1 et L_2

Cette méthode utilisée pour les fibres, n'est pas applicable pour nos guides d'ondes car pour les couper il est nécessaire de les retirer du système d'injection, ce qui n'assure pas une injection identique pour les différentes longueurs. Pour y remédier et tout en s'affranchissant des pertes de couplage, une autre méthode de mesure a été utilisée. Elle consiste à étudier les pertes par analyse de la lumière diffusée provenant de la surface des guides. Par ce dispositif (Figure 53), la lumière est injectée dans le guide par une fibre et celle diffusée est enregistrée à l'aide d'une caméra placée au-dessus de l'échantillon. Les images obtenues sont ensuite traitées à l'aide d'un logiciel qui transforme chaque photographie en une matrice donnant l'intensité lumineuse de chaque pixel.

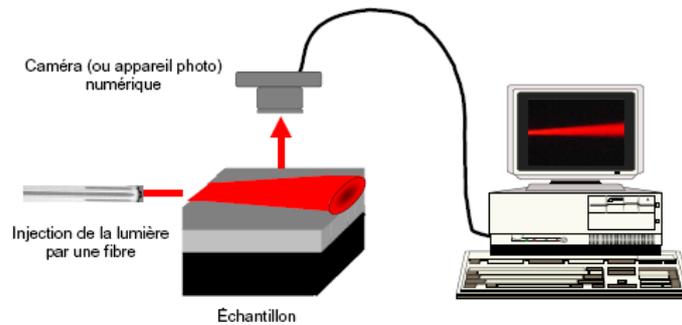


Figure 53: Représentation schématique du dispositif de mesure de pertes optiques par analyse de la lumière provenant de la surface des guides.

La courbe de l'intensité lumineuse en fonction de la longueur de propagation de la lumière est obtenue en intégrant les valeurs des pixels. L'intensité I , diminue exponentiellement le long de la direction de la propagation, z , suivant l'équation II.23 :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad \text{II.23}$$

Cette courbe donne une droite dans un repère semi-logarithmique par la méthode des moindres carrés, comme le montre la Figure 54.

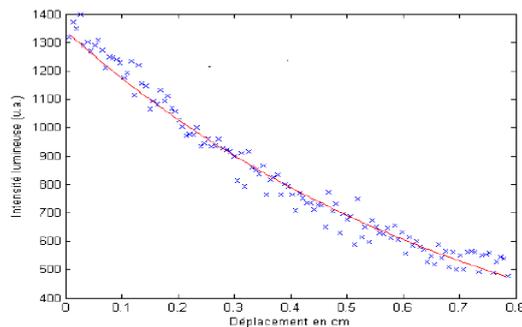


Figure 54 : Intensité lumineuse diffusée en fonction de la distance de propagation d'un guide plan.

5.4.2.3. Mesure dans les guides planaires

Toutes les mesures ont été réalisées sur des couches déposées sur substrat en silicium oxydé sur 2,3 μm environ et avec une diode laser émettant à 1,55 μm . Le Tableau 15 résume les différentes mesures de pertes optiques en fonction de la méthode de dépôt, du matériau et de leurs épaisseurs.

		Epaisseur du film (μm)	Pertes optiques (dB/cm)
Pulvérisation	2S2G	1	$1,8 \pm 0,3$
	2S2G	3	$0,7 \pm 0,3$
	2S2G dopé Er (15000 ppm)	4	$1,9 \pm 0,6$
	2S1G	1	$1,5 \pm 0,3$
	2S1G	3	$0,6 \pm 0,2$
	Multicouche (g/c/g)	2 (cœur)	$4 \pm 0,4$
PLD	2S2G	4	$1,1 \pm 0,4$
	2S1G	4	$3,9 \pm 0,5$

Tableau 15 : Pertes optiques à 1,55 μm des films déposés par pulvérisation et PLD suivant leurs épaisseurs.

5.4.2.4. Mesure dans les guides canalisés

La mesure des pertes a seulement été effectuée sur un guide canalisé 2S1G déposée par pulvérisation car ce sont ces films qui donnaient les pertes les plus basses en planaire. Le Tableau 16 regroupe les valeurs obtenues sur une même couche mince selon la largeur des guides. Ce film a été gravé sur 5 μm de profondeur, sous gaz CF_4 à une puissance de 100 W et une pression de 3 mT.

Largeur du guide (μm)	300	200	20	15	10	5	3
Pertes (dB/cm \pm 0.3)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9

Tableau 16 : Pertes optiques à 1,55 μm d'un 2S1G (épaisseur = 9 μm) suivant l'ouverture du masque.

Dans le cas des guides avec de grandes largeurs, on retrouve les mêmes valeurs de pertes optiques que pour la couche planaire. Cela démontre que les conditions de gravure choisies n'entraînent pas de défauts optiques. En ce qui concerne les plus petits guides, les pertes augmentent légèrement, cette constatation renforce les images MEB réalisées, en effet sur les petits guides on constate des flans moins droits ainsi qu'une résolution latérale moins bien définie.

6. Vers des capteurs planaires : bilan et perspectives

L'objectif de ce chapitre est de démontrer la faisabilité d'élaborer des couches minces par pulvérisation cathodique ainsi que par ablation laser et d'étudier leurs caractéristiques optique, morphologique et/ou spectroscopique afin d'évaluer leurs qualités optiques. Au vu des résultats MEB et AFM, on obtient des couches minces avec une bonne qualité surfacique. L'analyse Raman montre une structure des films PLD qui varie sensiblement par rapport au verre massif alors que les films déposés par pulvérisation présentent une structure similaire, prouvant un déficit en soufre au sein des couches minces déposées par PLD. Cette tendance est aussi confirmée par la mesure de durée de vie de l'ion Erbium, de plus hautes valeurs ont été obtenues avec les films déposés par pulvérisation que par PLD.

Afin de réaliser des structures optiquement guidantes, la fabrication de guides canaux a été étudiée par gravure chimique et physique. La méthode par voie physique a donné de bons résultats en terme de pertes optiques pour les couches obtenues par pulvérisation, valeurs de 0,6 à 1 dB/cm.

Le but de ce travail vise à terme le développement de nouveaux micro-composants optiques à partir de compositions originales de verres touchant des applications de type biocapteurs optiques.

Des premiers essais de dépôt de compositions originales ont été effectués avec des matériaux tels que $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ (2S2G (Se)), $\text{Te}_{20}\text{As}_{30}\text{Se}_{50}$ (TAS), $\text{Ge}_{10}\text{Ga}_{10}\text{Te}_{80}$ (GGT) déposés par PLD. Les images MEB suivantes montrent la surface de ces couches minces. Les conditions de dépôt établies pour le système Ge-Sb-S-(Ga), ne sont pas applicables directement à ces matrices, même si les premiers résultats obtenus pour le TAS sont les plus encourageants. Une étude visant la détermination des nouveaux paramètres est en cours de réalisation. Le but, dans un premier temps, est de démontrer la possibilité d'obtenir des films avec des compositions diverses et variées.

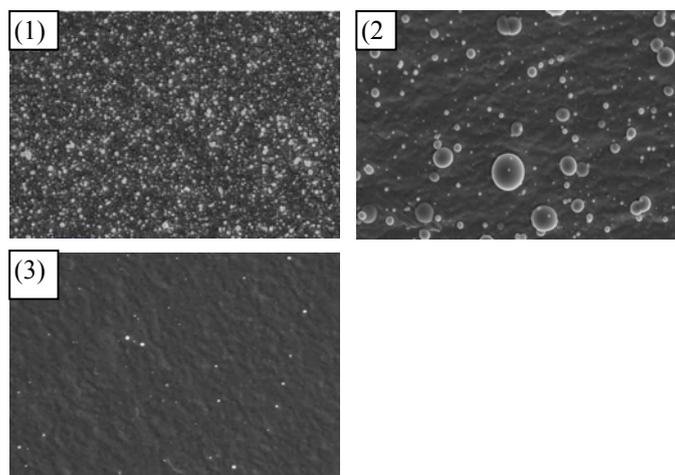


Figure 55 : Images MEB de la surface d'une couche mince Ge-Ga-Sb-Se (1), Ge-Ga-Te (2) et Te-As-Se (3).

Le TAS, donnant le meilleur résultat en terme de morphologie, des premiers essais de gravure par voie sèche ont été effectués dans les conditions suivantes : puissance de 30W, pression de 3 mT et débit en CF_4 de 10 sccm. Ces essais sont concluants car on obtient des canaux bien définis et une surface propre (Figure 56). La vitesse de gravure est de l'ordre de 90 nm/min, valeur comparable à celle du 2S2G déposé par PLD (vitesse = 75 nm/min).

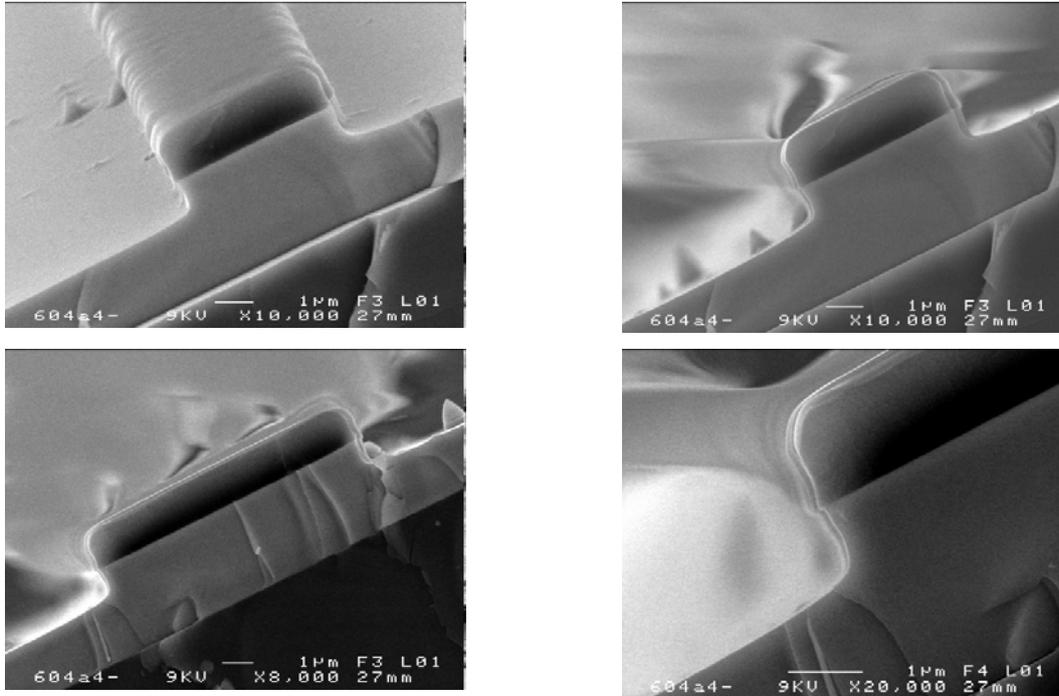


Figure 56 : Images MEB d'une couche mince de TeAsSe après gravure au CF_4 pendant 10 min.

Par ailleurs, des premiers essais de fonctionnalisation sur les guides d'onde planaire, dans le but de la réalisation d'un biocapteur pour la détection spécifique, a aussi été abordé. Cet aspect de fonctionnalisation est plus amplement détaillé dans le chapitre IV.

Références

- [1] M.Frumar, B.Frumarova, P.Nemec, T.Wagner, J.Jedelsky, M.Hrdlicka, *JNCS*, 352, (2006), 544-561.
- [2] R.J.Curry, A.K.Mairaj, C.C.Huang, R.Weason, C.Grivas, D.W.Hewak, J.V.Badding, *The American Ceramic Society*, 88, 9, (2005), 2451-2455.
- [3] C.C.Huang, D.W.Hewak, *Thin Solid Films*, 500, (2006), 247-251.
- [4] B.Monchev, D.Filenko, N.Nikolov, C.Popov, T.Ivanov, P.Petkov, I.W.Rangelow, *Appl. Phys. A*, 87, (2007), 31-36.
- [5] J.Hu, V.Tarasov, A.Agarwal, L.Kimerling, N.Carlie, L.Petit, K.Richardson, *Opt. Express*, 15, (2007), 2307-2313.
- [6] O.Valls, « *Développement de microcapteurs chimiques de type ISE et ISFET à base de films minces de verres chalcogénures* », Thèse de l'université de Montpellier II, (2001)..
- [7] V.Balan, C.Vigreux, A.Pradel, A.Llobera, C.Dominguez, M.I.Alonso, M.Garriga, *JNCS*, 326&327, (2003), 455-459.
- [8] V.Balan, « *Verres de chalcogénures pour l'optique intégrée* » Thèse de l'université de Montpellier II (2003)
- [9] A.Ganjoo, H.Jain, C.Yu, R.song, J.V.Ryan, J.Irudayaraj, Y.J.Ding, C.G.Pantano, *JNCS*, 352, (2006), 584-588.
- [10] Z. G. Ivanova, V. Pamukchieva and M. Vlcek, *JNCS*, 293-295, (2001), 580-585.
- [11] D.A.Turnbul, J.S.Sanghera, V.Q.Nguyen, I.D.Aggarwal, *Mat. Lett.*, 58, (2003), 51-54.
- [12] Y. L. Ruan, W. T. Li, R. Jarvis, N. Madsen, A. Rode, and B. Luther-Davies, *Optics Express*, 12, (2004), 5140-5145.
- [13] S.Ramachandran, S.G.Bishop, *Appl. Phys. Lett.*, 74, (1999), 13-15.
- [14] A.Zakery, Y.Ruan, A.V.Rode, M.Samoc, B.Luther-Davies, *J. Opt. Soc. Am. B*, 20 (9), (2003), 1844-1852
- [15] M.Krbal, T.Wagner, T.Kohoutek, P.Nemec, J.Orava, M.Frumar, *J. Phys. Chem. Solids*, en presse (2007).
- [16] C.Vigreux, L.Labadie, J.E.Broquin, P.Kern, A.Pradel, *J. Opt. Adv. Mat.*, 7 (5), (2005), 2625-2634.
- [17] T.Kohoutek, T.Wagner, J.Orava, M.Krbal, A.Fejfar, T.Mates, S.O.Kasap, M.Frumar, *JNCS*, 353, (2007), 1437-1440.
- [18] C. Lopez, K. A. Richardson, M. de Castro, S. Seal, D. K. Verma, A. Shulte, C. Rivero, A. Villeneuve, T. V. Gastian, K. Turcotte, A. Saliminia, and J. Laniel, *Journal of the American Ceramic Society* 85, (2002),1372-1376.
- [19] C.Vigreux, V.Ranieri, L.Labadie, J.E.Broquin, P.Kern, A.Pradel, *JNCS*, 352, (2006), 2416-2419.
- [20] D.S.Gill, R.W.Eason, C.Zaldo, H.N.Rutt, N.A.Vainos, *JNCS*, 191, (1995), 321-326.

- [21] K.E.Youden, T.Grevatt, R.WEason, H.N.Rutt, R.S.Deol, G.Wylangowski, *Appl. Phys. Lett.* 63 (12), (1993), 1601-1603.
- [22] Z. G. Ivanova, K. Koughia, D. Tonchev, J. C. Pivin, S. O. Kasap, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7, (2005), 1271-1276.
- [23] M.L.Anne, V.Nazabal, J.Charrier, B.Bureau, D.Bosc, J.L.Adam, *Proc SPIE Integrated Optics*, 6475, (2007), 08-18.
- [24] V. Nazabal, P. Nemeč, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam, M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006), 273-278.
- [25] C.Yu, A.Ganjoo, H.Jain, C.G.Pantano, J.Irundayaraj, *Anal. Chem.*, 78, (2006), 2500-2506.
- [26] A.Pope, A.Schulte, Y.Guo, L.K.Ono, B.Roldan, C.Lopez, K.Richardson, K.Kitanovski, T.Winningham, *Vibrational Spectroscopy*, 42, (2006), 249-253.
- [27] J.P.Kloock, L.Moreno, A.Bratov, S.Huachupoma, J.Xu, T.Wagner, T.Yoshinobu, Y.Ermolenko, Y.G.Vlasov, M.J.Schonong, *Sensors and Actuators B*, 118, (2006), 149-155.
- [28] J.Schubert, M.J.Schöning, Y.G.Mourzina, A.V.Legin, Y.G.Vlasov, W.zander, H.Lüth, *Sensors and Actuators B*, 76, (2001), 327-330.
- [29] Y.G.Mourzina, J.Schubert, W.Zander, A.Legin, Y.G.Vlasov, H.Lüth, M.J.Schöning, *Electrochimica Acta*, 47, (2001), 251-258.
- [30] M.T.Neshkova, E.M.Pancheva, V.Pashova, *Sensors and Actuators B*, 119, (2006), 625-631.
- [31] I.Vasilef, "Guides d'onde canaux amplificateurs en verres de fluorures dopés Erbium", Thèse de l'université de Lyon, (2003)
- [32] Theodor Tamir « *Guided-wave optoelectronics* » Eds Springer- Verlag
- [33] J.F.Viens, and al., *Journal of Lightwave Technology*, 17, (1999), 1184-1191
- [34] C.Rivero, P.Sharke, W.Li, K.Richardson, A.Schulte, G.Braunstein, R.Irwin, V.Hamel, K.Turcotte, E.J.Knystautas, *Thin Solids Films*, 425, (2003), 59-67
- [35] E.Marquez and al., *Thin Solids Films*, 396, (2001), 183-190
- [36] J.M.Gonzalez-Leal and al., *JNCS*, 315, (2003), 134-143
- [37] L.Tichy and al., *Materials Letters*, 39, (1999), 122-128
- [38] J.M.Gonzalez-Leal and al., *Materials Letters*, 39 (1999), 232-239
- [39] A.Richard, A.M.Durand, « *La pratique du vide et des dépôts de couches minces* », Ed In Fine
- [40] D.Dijkkamp, Y.H.Min-Lee, W.L. Mc, *Appl.Phys.Lett.* 51, (1987), 619.
- [41] E.N.Borisov V.B. Smirnov, A. Tverjanovich, Yu.S. Tveryanovich, *JNCS*, 326&327, (2003), 316-319
- [42] P.Nemeč and al., *Opt. Materials*, 15, (2000), 191-197
- [44] Traitement des surfaces, PVD, cours de J.P. Manaud, (2001)
- [45] S.Zembutsu, *App. Phys. Lett.*, 39 (1981), 969-971
- [46] D.A.Turnbull, J.S.Sanghera, V.Q.Nguyen, I.D.Aggarwal, *Materials Letters*, 58, (2004), 51-54

- [47] C.Bousquet « *Réalisation et développement de guides d'onde à base de verres de sulfure* », Rapport de DEA (2004)
- [48] J.Troles, Y.Niu, C.Duverger, F.Smektala, L.Brilland, F.Desevedavy, P.Houizot, soumise à *J.of Opt.and Adv. Mat.*
- [49] K.Tanaka, *Phys. Rev.* B39 (2), (1989), 1270-1279.
- [50] A.Srinivasan, K.N.Madhusoodanan, E.S.R.Gopal, J.Philip, *Phys. Rev.* B45 (14), (1992), 8112-8115.
- [51] E.R.Skordeva, D.DArsova, *JNCS*, 192&193, (1995), 665-668.
- [52] L.Tichy, H.Ticha, *JNCS*, 189, (1995), 141-146.
- [53] *Handbook of infrared optical materials*, Ed. Paul Klocek, (1991), 184.
- [54] A.V.Rode, A.Zakery, M.Samoc, R.B.Charters, E.G.Gzmzly, B.Luther-Davies, *Appl. Surf. Science*, 197, (2002), 481-485
- [55] A.K. Miraj, C.C.huang, R.W.Eason, C.Grivas, D.W.Hewak, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, (2005), 2451-2455
- [56] J.F. Viens, « *Optique intégrée en verres infrarouges chalcogénures* », Thèse de l'université de Laval, (1997)
- [57] G.Lucovsky, J.P.Deneufville, F.L.Galeener, *Phys.Rev B*, 9, (1974), 1591
- [58] G.Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, New-York, (1945)
- [59] K.Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th ed., New-York, (1978)
- [60] G.Lucovsky et al., Cambridge, (1977), 177
- [61] L.Koudelka, M.Frumar, M.Pisarcik, *JNCS*, 41, (1980), 171.
- [62] S.Sugai, *Phys. Rev. B*, 35 (1987), 1345
- [63] G. Lucovsky, F.L.Galeener, R.C.Keezer, R.H.Geil, H.A.Six, *Phys. Rev. B*, 10, (1974), 5134
- [64] M.Guignard, « *Verres et vitrocéramiques infrarouges à base de chalcogénures pour l'optique non linéaire du second ordre* », Thèse de l'université de Rennes1, (2005)
- [65] R.Swanepoel, *J.Phys*, E16, (1983), 1214
- [66] V. Nazabal, P. Nemeč, J. Jedelský, C. Duverger, J. Le Person, J.L. Adam and M. Frumar, *Optical Materials*, 29, (2006), 273-278
- [67] J.Fick, E.Knystautas, A.Villeneuve, F.Schiettekatte, S.Roorda, K.A.Richardson, *JNCS*, 272, (2000), 200-208
- [68] S.R.Elliott, *JNCS*, 81, (1986), 71-98
- [69] G.Pfeiffer, M.A.Paesler, S.C.Agarwal, *JNCS*, 130, (1991), 111-143
- [70] K.Antoine, J.Li, D.A.Drabold, H.Jain, M.Vleck, A.C.Miller, *JNCS*, 326&327, (2003), 248-256.
- [71] M.Malyovanik, A.Kikineshi, S.H.Messaddeq, Y.Messaddeq, I.Ivan, S.J.L.Ribeiro, *JNCS*, 348, (2004), 144-148.

- [72] P.N.Lisboa, V.R.Mastelaro, W.H.Schreiner, S.H.Messaddeq, M.Siu, Y.Messaddeq, P.Hammer, S.J.L.Ribeiro, P.Parent, C.Laffon, *Solid State Ionics*, 176 (15-16), (2005), 1403-1409.
- [73] D.A.Turnbull, J.S.Sanghera, V.Q.Nguyen, I.D.Aggarwal, *Mat. Lett.* 58, (2003), 51-54.
- [74] L.Tichy, H.Ticha, P.Nagels, R.Callaerts, *JNCS*, 240, (1998), 177-181.
- [75] J.Gutwirth, T.Wagner, T.Kohoutek, M.Vleck, S.Schroeter, V.Kovanda, M.Vlcek, M.Frumar, *J. Opto. Adv. Mat.*, 5 (5), (2003), 1139-1146.
- [76] J.Fernandez, J.B.Ramirez, J.J.Ruiz, C.Corrales, E.Marquez, P.Villares, R.Jimenez, *JNCS*, 196, (1996), 173-177.
- [77] A.Zekak, P.J.S.Ewen, C.W.Slinger, A.E.Owen, *JNCS*, 202, (1996), 122-127.
- [78] J.Fick, B.Nicolas, C.Rivero, K.Elshot, R.Irwin, K.Richardson, M.Fischer, R.Vallee, *Thin Solid Films*, 418 (2), (2002), 215-221.
- [79] V.Boev, M.Mitkova, L.Nikolova, T.Todorov, P.Sharlandjiev, *Opt. Mat.*, 13, (2000), 389-396.
- [80] A.Paskaleva, E.Atanassova, *Micro. Reliability*, 10, (2000), 2033-2037
- [81] Z.U. Borisova, *Glassy semiconductors*, Ed. PlenumPress, New-York, 193, (1981)
- [82] P. Pirasteh, *JAP*, 101, (2007), 83110.
- [83] A.K.Mairaj, A.M.Chardon, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, 8, (2002), 1381-1388.
- [84] L.E.Zou, B.X.Chen, L.Chen, Y.F.Yuan, M.Hamanaka, *Appl. Phys. Lett*, 88, (2006)
- [85] R.G.Decorby, N.ponnampalam, M.M.pai, H.T.Nguyen, S.O.Kasap, *IEEE Journal of selected topics in quantum electronic*, 11, (2005), 539-546.
- [86] C.C.Huang, D.W.Hewak, *Thin Solid Films*, 500, (2006), 247-251.
- [87] F. Brosinger, et al., *Sensors and Actuators B* 44, (1997), 350-5.
- [88] F. Prieta, Sep'ulveda, A. Calle, A. Llobera, C. Dom'inguez, A. Abad, A. Montoya, and L. M. Lechuga, *Nanotechnology* 14, (2003), 907-912.
- [89] P. Debackere, D. Taillaert, K. De Vos, S. Scheerlinck, P. Bienstman and R. Baets, *Proc SPIE*, 6477, (2007), 647719-10.
- [90] J. Sánchez del Ríoa, L.G. Carrascosaa, F.J. Blancob, M. Morenoa, J. Berganzob, A. Callea, C. Domíngueza and L. M. Lechugaa, *Proc.de SPIE*, 6477, (2007).
- [91] G.J. Veldhuis, O. Parriaux, H.J.W. Hoekstra, and P.V. Lambeck,, *J. Lightwave. Technol.*, 18, (2000), 677-682.

CHAPITRE III :

DES FIBRES OPTIQUES POUR LA SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Le savoir faire de l'équipe « Verres et Céramiques » dans le domaine des verres infrarouge et de leur mise en forme, a conduit à la mise en place d'un axe de recherche spécifiquement dédié à la réalisation d'un capteur. Le but de cette thématique consiste en la mise au point d'un capteur optique à fibre, sensible, flexible, tirant profit de la propagation d'ondes évanescentes le long de la fibre optique; ces ondes s'échappent de quelques micromètres hors de la fibre quand celle-ci est parcourue par un flux de lumière infrarouge. Il suffit alors pour enregistrer le spectre infrarouge d'une substance, que celle-ci soit au contact de la fibre optique. Dans la littérature, cette technique est appelée FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy). Elle présente l'avantage de déporter le signal infrarouge du spectromètre vers le lieu de l'analyse permettant ainsi des analyses in-situ et en temps réel. Le montage expérimental est proposé Figure 1.

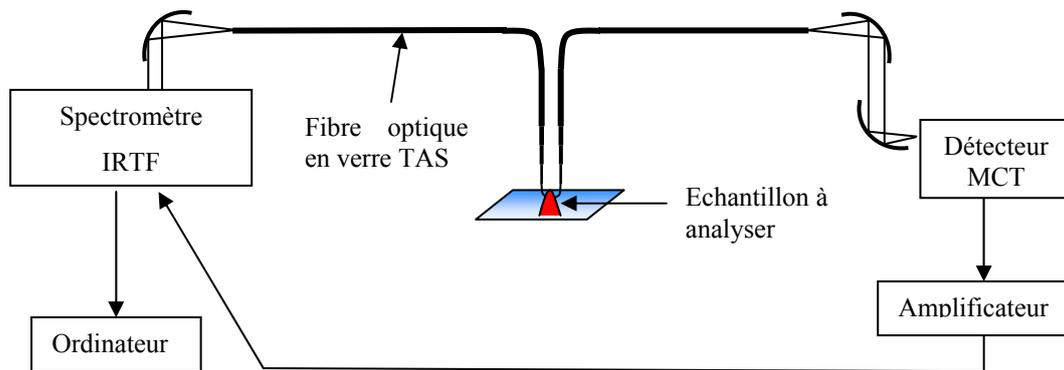


Figure 1: Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge déportée par fibre optique.

Les fibres de silice présentent l'avantage d'avoir un bon comportement mécanique [1], une atténuation faible (0,15 dB/km à 1,57 μm) [Sumitomo 2002] et un bas coût de fabrication. Cependant, elles présentent une transmission limitée à 2 μm sur fibres [2], ce qui les rend inappropriées dans le moyen infrarouge (mIR). En effet, les vibrations fondamentales de la plupart des molécules se situent dans cette zone spectrale (2,5-25 μm). Les fibres possédant une large fenêtre de transmission dans le mIR et permettant l'analyse de composés organiques sont de deux types : les fibres polycristallines à base d'halogénures d'argent [7, 8], et celles en verres de chalcogénures. Les fibres en halogénures d'argent ($\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$) présentent un domaine de transparence s'étendant jusqu'à 20 μm et une bonne souplesse mécanique. Cependant, la surface de ces fibres est rugueuse et entraîne des pertes par diffusion, de plus leur sensibilité aux irradiations UV et à l'eau leur confèrent des propriétés mécaniques se dégradant dans le temps [8, 9].

Outre l'équipe Verres et Céramiques, le Naval Research Laboratory est l'un des seuls laboratoires à travailler sur les fibres chalcogénures. Ce laboratoire, basé à Washington, est naturellement plus tourné vers des applications militaires [10, 11, 12].

La stratégie de l'équipe « Verres et Céramiques » est, autant que possible, de suivre les matériaux jusqu'à leur application finale, dans des domaines d'activités variés faisant intervenir des partenaires d'horizons divers, tels que la DGA (Délégation Générale pour l'Armement), l'ADEME (Agence De

l'Environnement Et de la Maîtrise de l'Energie) [3], l'INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale) [4, 5] ou l'IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la MER).

Le contenu du travail exposé dans ce chapitre s'inscrit dans ce contexte. Il est, en effet, le fruit de plusieurs collaborations contractualisées: le L2PIC (Laboratoire des Polymères : Propriétés aux Interfaces & Composites) de l'Université de Bretagne Sud, l'UMR 522 de l'INSERM, le CHU Pontchaillou de Rennes, le laboratoire SABRES (Statistique Appliquée de BREtagne Sud) de l'université de Bretagne Sud et l'ICAM (Institut Catholique des Arts & Métiers) de Nantes.

Au cours de ce chapitre, nous montrerons comment les fibres optiques fabriquées au laboratoire, peuvent aider, par exemple, les microbiologistes et les médecins dans leur travail de diagnostic.

Dans la première partie, nous rappellerons les méthodes d'élaboration de fibres optiques en verres de chalcogénures. Les principes physiques de la spectroscopie infrarouge seront exposés dans un second temps. Ensuite, les différents travaux seront présentés, la première application concerne l'utilisation de la fibre dans le domaine de la sécurité alimentaire pour la détection de pathogènes dans diverses matrices alimentaires (collaboration avec Olivier Sire du L2PIC), cette étude a été l'occasion de mettre au point des méthodes statistiques afin de mettre en valeur les résultats obtenus. La mise en place de ces techniques a été fondamentale pour les travaux menés en collaboration avec le Dr Olivier Loréal de l'UMR 522 de l'INSERM ainsi que le Dr Caroline Le Lan et le Pr Pierre Brissot du CHU de Rennes. L'exposé de ce travail fera l'objet de la partie 4 de ce chapitre. Dans cette partie, une étude sur la différenciation cellulaire au cours du temps et sur la détection d'une modification métabolique liée à un état physiologique, le jeûne, seront abordées. La partie 4, comporte aussi les résultats du travail pour le diagnostic précoce de pathologies liées à un dérèglement métabolique du foie. Enfin, la dernière partie de ce travail concerne une application plus tournée vers le monde industriel. Pour cette étude, il a été nécessaire d'optimiser la synthèse d'un verre plus réticulé et à plus haute température de transition vitreuse que le verre TAS, habituellement utilisé, afin de pouvoir suivre une réaction de polymérisation d'une résine thermodurcissable (collaboration avec Eric Le Gal La Salle de l'ICAM).

1. Du verre à la fibre optique

1.1. Généralités

La fabrication de fibres optiques mono-indice permettant de guider et de transporter la lumière infrarouge est une opération complexe. Elle s'effectue en plusieurs étapes dont la première est la fabrication d'une préforme, résultat de la synthèse décrite au chapitre I. Deux compositions de verres chalcogénures nous ont plus particulièrement intéressés [13, 14]:

- le verre TAS
- le verre 2S2G (Se)

1.2. Fibrage

L'élaboration des fibres optiques s'effectue grâce à une tour de fibrage, décrite figure 2, entièrement conçue au laboratoire [15].

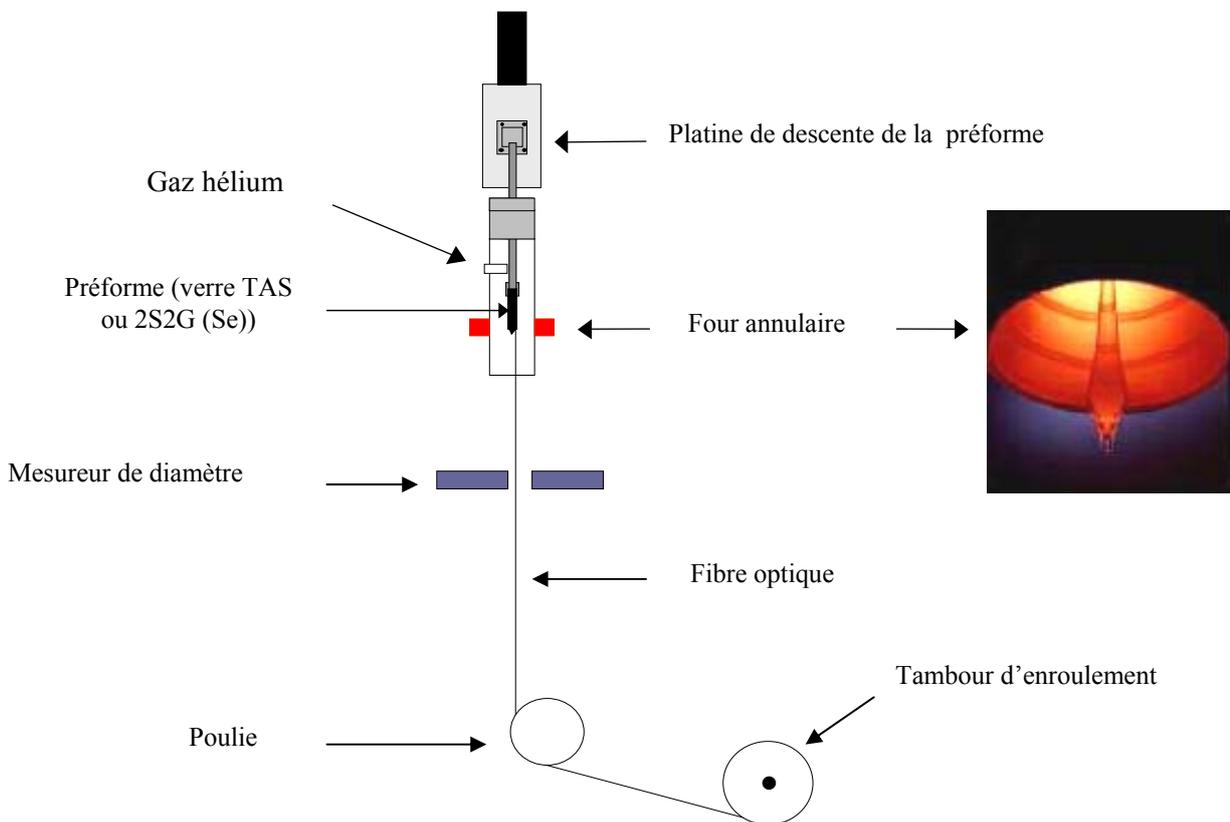


Figure 2 : Schéma de la tour de fibrage de l'équipe « Verres et Céramiques ».

La technique de fibrage consiste à étirer la préforme par chauffage au dessus de la température de transition vitreuse afin de former une fibre. La préforme est maintenue verticalement dans l'enceinte de fibrage à l'aide d'une pince. Sa position est ajustée de manière à ce que son extrémité inférieure se trouve au centre du four annulaire. L'enceinte de fibrage est balayée pendant plusieurs heures avant le chauffage par un flux d'hélium afin d'éliminer les traces d'humidité présentes dans l'enceinte et sur le

barreau de verre. Le flux d'hélium est maintenu durant toute la mise en forme afin d'éviter l'oxydation de la surface de la préforme ou une réaction avec des éventuelles traces d'eau présentes sur la préforme. De plus, du fait de ses bonnes propriétés de conductivité thermique, le flux gazeux permet de conserver une bonne homogénéité de la température autour de la préforme dans le four annulaire. L'extrémité du barreau est chauffée lentement (10°C/min) à la température de fibrage. Après quelques minutes, le verre se ramollit et une goutte de verre se forme à l'extrémité de la préforme. Sous l'effet de la gravité, la goutte tombe et amorce le fibrage en entraînant avec elle un fil de verre, fixé par la suite sur le tambour d'enroulement.

Le diamètre de la fibre est contrôlé par deux paramètres :

- la descente de la préforme, en augmentant la vitesse de la descente dans le four, on augmente l'apport de matière dans le four et donc le diamètre de la fibre
- la vitesse d'enroulement du tambour, en augmentant la vitesse de rotation du tambour, on diminue le diamètre de la fibre.

Pour nos mesures, le diamètre de la fibre a été fixé à 400 µm afin de faciliter l'injection de la lumière dans la fibre et 100 µm pour la zone capteur.

Les paramètres utilisés pour le fibrage du verre TAS et 2S2G(Se) sont regroupés dans le Tableau 1.

	TAS	2S2G (Se)
Débit du gaz d'hélium	2 L/min	2 L/min
Diamètre de la préforme	10 mm	10 mm
Longueur de la préforme	10 cm	10 cm
Diamètre de fibre désiré	400 µm	400 µm
Diamètre d'effilement désiré	100 µm	100 µm
Température de fibrage	270 °C	450°C
Tension	15 à 20 g	10-15 g
Vitesse de descente de la préforme	2 mm/min	2 mm/min
Vitesse de rotation du tambour	1,23 m/min	1,25 m/min
Vitesse de rotation du tambour pour obtenir un effilement	19,60 m/min pendant 0,2 sec	15 m/min pendant 0,2 sec

Tableau 1 : Paramètres de fibrage du verre TeAsSe (TAS) et GeGaSbSe (2S2G -Se).

1.3. Mise en forme du capteur

Les fibres utilisées pour nos études, possèdent une configuration tout à fait particulière. Elles sont dites effilées. En effet, le diamètre est fortement réduit sur quelques centimètres en accélérant soudainement la vitesse d'enroulement de la fibre sur le tambour, conduisant à un profil de diamètre de 400-100-400 µm.

Il a été démontré que la sensibilité de la détection utilisant l'absorption par onde évanescente augmentait rapidement quand le diamètre de la fibre diminuait (figure 3) [16, 17].

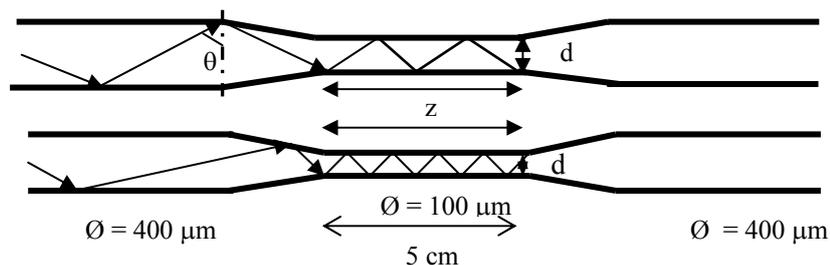


Figure 3 : Effet de la réduction du diamètre de la fibre dans la zone effilée sur la propagation du signal lumineux.

En effet, le nombre de réflexion N à l'intérieur de la fibre augmente quand le diamètre d de la fibre diminue, selon la relation suivante (III.1):

$$N = z \frac{\tan(90 - \theta)}{d} \quad \text{III.1}$$

avec θ : angle d'incidence
 z : longueur de zones effilées
 d : diamètre de la fibre

Cependant, pour faciliter l'injection du faisceau lumineux dans la fibre, il est nécessaire que son diamètre d'entrée soit suffisamment grand. En effet, l'intensité lumineuse qui pénètre à l'intérieur du guide, est proportionnelle au carré du diamètre de la fibre.

Ainsi, la partie de gros diamètre (400 µm) permet à un maximum de rayonnement IR d'être injecté dans la fibre, alors que la partie de plus petit diamètre (100 µm), la zone effilée, constituera la partie capteur, qui sera mise en contact avec l'échantillon à analyser.

1.4. Mesure d'atténuation

1.4.1. Principe de la mesure

L'atténuation du signal dans une fibre optique peut avoir plusieurs origines : les pertes peuvent être intrinsèques au matériau comme les absorptions électroniques et multiphonon ainsi que la diffusion Rayleigh. Elles peuvent également être dues à l'absorption du signal lumineux liée à la présence d'impuretés chimiques comme l'eau ou l'oxygène, à la diffusion de la lumière liée à la présence de cristaux ou d'inclusions, ainsi qu'à la présence de CO_2 dans l'atmosphère de travail. Dans le cas des verres de chalcogénures, les pertes extrinsèques sont prédominantes et la synthèse des préformes nécessite d'être réalisée avec soin à partir d'éléments de grande pureté.

L'atténuation des fibres a été mesurée selon la méthode du « cut-back ». Cette méthode s'effectue en deux étapes :

- un signal lumineux est injecté à l'entrée de la fibre d'une longueur L_1 . Les paramètres d'injection sont optimisés pour que l'intensité de l'onde transmise par la fibre soit maximale. Un spectre de transmission de la fibre est alors enregistré.
- l'extrémité de la fibre correspondant à la sortie du signal lumineux est coupée. Les conditions d'injections sont ainsi conservées. Un spectre de transmission est à nouveau enregistré pour la fibre de longueur L_2 .

Le clivage de fibres optiques est une étape importante dans cette mesure. En effet, les extrémités des fibres doivent être parfaitement planes si l'on veut obtenir des mesures fiables et reproductibles (Figure 4). Pour obtenir une surface de qualité à l'extrémité d'une fibre optique, on utilise une lame coupante en diamant. Le clivage consiste à couper une fibre grâce à la propagation d'une amorce de rupture.

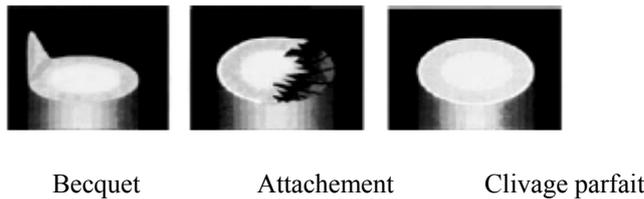


Figure 4 : Exemple de clivage de fibres.

Pour chaque longueur d'onde λ , l'atténuation α de la fibre, exprimée en dB/m, est calculée selon l'expression III.2 [18]. Les enregistrements ont été effectués avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une co-addition de 100 scans.

$$\alpha = \frac{10}{L_1 - L_2} \text{Log} \frac{I_2}{I_1} \quad \text{III.2}$$

1.4.2. Spectre d'atténuation du $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ (TAS)

La figure 5 représente le spectre d'atténuation d'une fibre mono-indice en verre TAS, après purification. La mesure a été effectuée à partir d'une fibre de $400 \mu\text{m}$ de diamètre et pour une différence de longueur de 1 m.

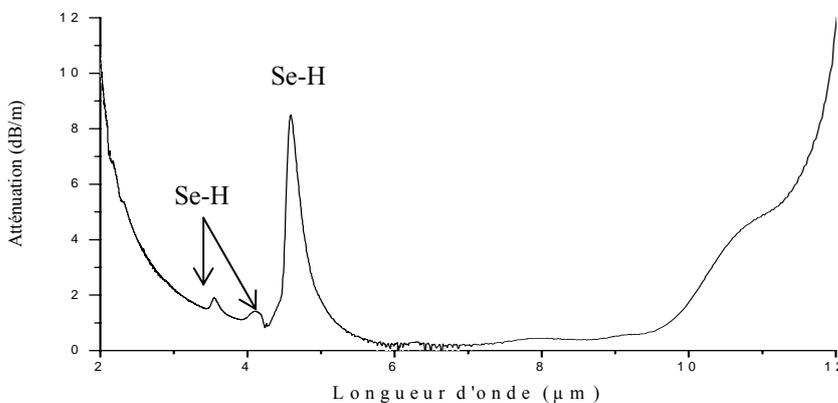


Figure 5 : Spectre d'atténuation d'une fibre $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ (TAS) pour une longueur de coupe de 1,0 m.

La courbe indique un domaine de transparence de la fibre allant de 2,5 à 11 μm . L'observation du spectre indique la présence de bandes d'absorption malgré le soin apporté à la purification du verre. Les bandes correspondent à la liaison Se-H, la plus intense, située à 4,6 μm est due à l'allongement fondamentale de la liaison et les plus faibles absorptions à 3,5 et 4,1 μm correspondent à des combinaisons relatives aux vibrations Se-H [19]. Notons que la forte bande à 4,6 μm n'est pas gênante car aucune vibration des liaisons chimiques de nos molécules d'intérêt pour nos études n'absorbe dans cette région. L'épaule observé à 11 μm est, quant à lui, attribué à des résidus d'oxydes.

On peut constater une atténuation de l'ordre de 0,4 dB/m dans la zone 6-9 μm , résultat très satisfaisant pour des applications courtes distances telles que la spectroscopie infrarouge déportée, pour comparaison les fibres silice ont une atténuation de 0,15 dB/km à $\lambda=1,55 \mu\text{m}$ [20].

1.4.3. Spectre d'atténuation du $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ (2S2G-Se)

Sur la figure 6, nous pouvons constater que le spectre présente de nombreuses bandes d'absorption et une atténuation plus forte. Notons, principalement la présence de Se-H vers 4,3 et 7,8 μm , de Ge-H à 4,9 μm ainsi que la présence de la vibration Si-O vers 9,2 μm . La présence de la vibration Si-O peut s'expliquer par une faible diffusion de la silice provenant de l'ampoule servant à la synthèse. Il conviendrait de descendre la température d'homogénéisation du bain fondu (850°C) ainsi que le temps d'homogénéisation afin de limiter l'incorporation de particules de silice au sein du verre.

Le domaine de transparence de la fibre en 2S2G (Se) s'étend tout de même de 3 à 10 μm .

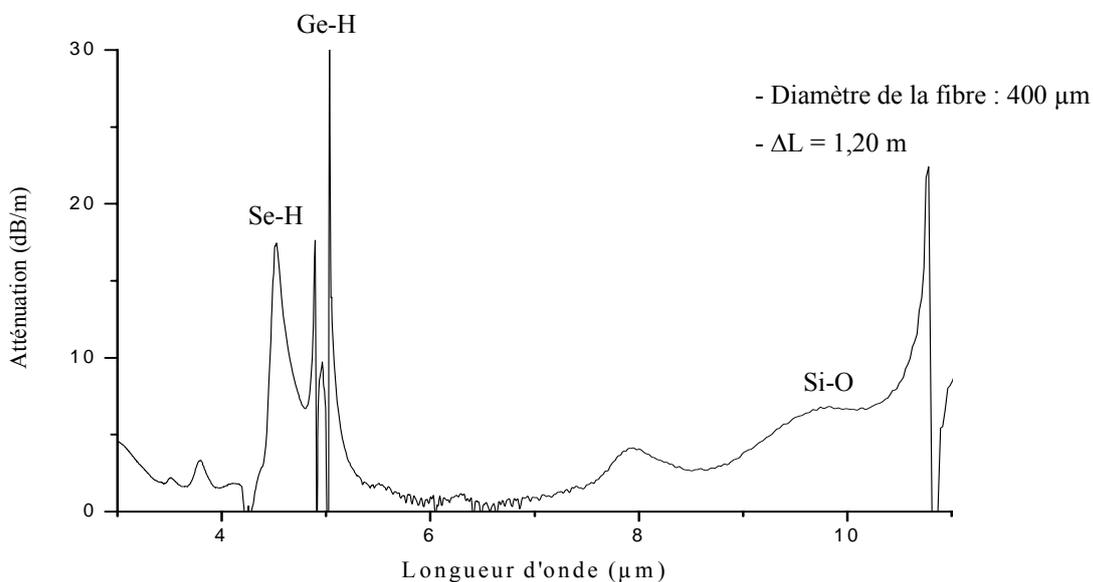


Figure 6 : Spectre d'atténuation d'une fibre $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ (2S2G-Se).

On observe un minimum d'atténuation entre 5,5 et 7 μm (2 dB/m). Sur le reste du domaine spectral les valeurs augmentent mais restent suffisamment faibles pour permettre l'enregistrement de spectres.

2. La spectroscopie infrarouge déportée

2.1. Généralités

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation électromagnétique, correspondant à la partie comprise entre 12800 et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR se décompose en trois parties : le proche, le moyen et le lointain IR. La partie correspondant à notre étude est le moyen infrarouge (mIR), qui s'étend de 4000 à 800 cm^{-1} .

Le spectre IR représente pour chaque longueur d'onde, le rapport des intensités transmises avec ($I_{\text{éch}}$) et sans (I_o) échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T (III.3), peut-être remplacé par l'absorbance A (III.4):

$$T = \frac{I_{\text{éch}}}{I_o} \quad \text{III.3}$$

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad \text{III.4}$$

Dans une fibre optique, la lumière se transmet le long de la fibre, après réflexion totale sur les parois. Il existe un angle critique θ_c , qui détermine le cône d'entrée au-delà duquel le rayon n'est plus guidé par la fibre (III.5).

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \quad \text{avec : } \begin{array}{l} n_1 = n_{\text{air}} \\ n_2 = n_{\text{fibre}} \end{array} \quad \text{III.5}$$

2.2. Principe de la détection d'une substance

2.2.1. Milieu non absorbant : réflexion totale

Dans une fibre optique, la lumière se transmet tout au long de la fibre, après réflexion totale sur les parois. Que la fibre soit monomode, ou comme dans le cas de cette étude, multimode, un rayon lumineux est d'autant mieux guidé qu'il parvient sous une incidence presque normale à la face d'entrée de la fibre [21, 24, 26]. Il existe un angle limite θ_l qui détermine le cône d'entrée au-delà duquel le rayon n'est plus accepté et guidé par la fibre. Cet angle définit l'ouverture numérique (O.N) de la fibre.

Tous les rayons d'entrée situés dans le cône vont se propager dans la fibre par réflexion totale. Tous les rayons en dehors du cône vont se réfracter à l'interface d'entrée. Ils ne seront pas guidés et occasionnent ainsi des pertes de propagation.

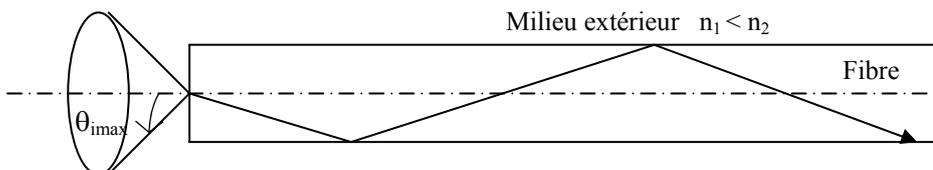


Figure 7: Ouverture numérique permettant le guidage de la lumière par réflexion totale

L'ouverture numérique est définie par [22] : $ON = \sin \theta_{i_{\max}} \sqrt{(n_2^2 - n_1^2)} \approx \sqrt{(2\eta\Delta n)}$

$$\text{avec } \eta = \frac{(n_2 + n_1)}{2}$$

D'après Hilton [23], l'indice de réfraction n_2 des verres TAS est égal à 2,91 à 10 μm . Le milieu non absorbant, l'air, entourant la fibre a un indice de réfraction égal à 1. On en déduit donc que dans le cas des fibres mono-indice, tous les rayons incidents sont propagés dans la fibre, le cône d'acceptance s'étendant alors à l'ensemble du demi-espace.

Chaque réflexion à l'interface verre/air génère un champ électromagnétique qui induit un champ évanescent à la surface de la fibre comme indiqué à la Figure 8 [22].

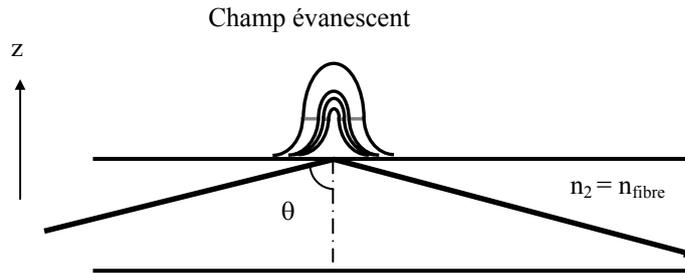


Figure 8 : Représentation du champ évanescent induit par réflexions totales dans un milieu non absorbant.

Dans le cas où la fibre optique est mise en contact avec un milieu absorbant, une partie de l'énergie lumineuse sera perdue et la réflexion sera donc atténuée. La profondeur de pénétration (dp) des ondes évanescentes dépend de plusieurs facteurs : la longueur d'onde, l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale à l'intérieur de la fibre θ et des indices des deux milieux n_1 et n_2 . D'après Harrick [25], on peut écrire la relation III.6:

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n_2^2 \sin^2 \theta - n_1^2}} \quad \text{III.6}$$

La profondeur de pénétration dans le cas d'une fibre TAS et 2S2G (Se) est de l'ordre du micron pour des longueurs d'ondes comprises entre 2 et 12 μm , le champ évanescent reste donc localisé au voisinage immédiat de l'interface. L'expérience montre que cette valeur est suffisante pour permettre l'utilisation de ces fibres pour la spectroscopie par onde évanescente.

2.2.2. Milieu absorbant : réflexion totale atténuée

Dans le cas d'un milieu non absorbant, comme l'air, l'indice de réfraction du milieu est réel et son coefficient de réflexion $R = 1$. Par contre, à l'interface fibre-milieu absorbant à analyser, c'est-à-dire lorsque la partie la plus fine de la fibre, appelée partie sensible, est au contact d'une substance, le coefficient de réflexion prend la forme d'un nombre complexe dont le module n'est plus égal à 1 : sa valeur est fonction des fréquences ν d'absorption du milieu étudié. De même, l'indice de réfraction \tilde{n} , dans un milieu absorbant, est complexe ($\tilde{n} = n + ik$). En présence d'un milieu absorbant, une partie de

l'intensité lumineuse s'échappe alors à l'extérieur de la fibre ($I_{\text{fuite}}(\nu)$) et les champs électromagnétiques (E) correspondants sont absorbés par le milieu environnant. Il s'agit de la réflexion totale atténuée ou ATR (Attenuated Total Reflection). L'intensité du signal récupéré en sortie de fibre, $I_0 - I_{\text{fuite}}(\nu)$, constitue une signature infrarouge du milieu mis en contact avec la fibre. L'étude de ce signal, sous la forme d'un spectre, permet d'identifier et de quantifier les substances à analyser. Le spectre d'absorption est donné par la relation suivante :

$$A = \log_{10} \frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{ech}}} \quad \text{III.7}$$

I_{ref} représentent l'intensité mesurée lorsque la fibre est dans l'air, selon l'expression :

$$I_{\text{ref}}(\theta, \lambda) = R^N(\theta, n_{\text{fibre}}, k_{\text{fibre}}, n_{\text{air}}, k_{\text{air}}) \times I_0(\theta, \lambda) \quad \text{III.8}$$

avec : - N correspondant au nombre de réflexions

- I_0 à l'intensité injectée

- La partie imaginaire, k, de l'indice de réfraction \tilde{n} est, directement reliée au coefficient d'absorption du matériau absorbant $\alpha(\lambda)$ par la relation : $\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}$

I_{ech} représentent l'intensité mesurée lorsque la fibre est au contact de la substance absorbante tel que :

$$I_{\text{ech}}(\theta, \lambda) = R^N(\theta, n_{\text{fibre}}, k_{\text{fibre}}, n_{\text{ech}}, k_{\text{ech}}) \times I_0(\theta, \lambda) \quad \text{III.9}$$

2.2.3. Spectroscopie d'ondes évanescentes sur fibre optique

Dans le cas d'une fibre multimode, les champs créés à l'interface fibre-milieu extérieur sont directement absorbés par le milieu étudié mis au contact avec la fibre. On ne parle plus alors de profondeur de pénétration mais d'épaisseur effective symbolisée par d_e [25]. Puisque la lumière émise par le corps noir n'est pas polarisée, les valeurs de d_e correspondent à la moyenne des deux composantes $d_{e\perp}$ et $d_{e//}$ tel que :

$$d_{e//} = \frac{n_{21}\lambda(2\sin^2\theta - n_{21}^2)\cos\theta}{\pi(1 - n_{21}^2)\left[(1 + n_{21}^2)\sin^2\theta - n_{21}^2\right]\left(\sin^2\theta - n_{21}^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{III.10}$$

$$d_{e\perp} = \frac{n_{21}\lambda\cos\theta}{\pi(1 - n_{21}^2)\left(\sin^2\theta - n_{21}^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad \text{avec } n_{21} = n_2 - n_1 \quad \text{III.11}$$

Dans le cas d'une fibre en verre TAS, l'épaisseur effective d_e dépend pour une part importante de l'angle d'incidence θ ce qui n'est pas le cas de la profondeur de pénétration d_p . Par contre, l'épaisseur effective, comme la profondeur de pénétration, augmente lorsque la longueur d'onde augmente [4]. Les intensités de l'absorbance $A(\lambda)$ seront donc plus grandes aux longueurs d'onde (c'est-à-dire aux faibles nombres d'onde) sur le spectre obtenu avec la fibre, la position et la forme des bandes restant inchangées.

Ce principe de détection du signal est le même que pour un cristal ATR. Cependant, pour éviter les confusions avec les cristaux ATR, on utilise l'acronyme FEWS (Fiber Evanescent Wave Spectroscopy) lorsqu'une fibre optique est utilisée pour la mesure.

2.3. Montage et principe de la mesure

2.3.1. Protocole expérimental

Le système expérimental est constitué d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR) de type Bruker V22, couplé à un détecteur Hg-Cd-Te refroidi à l'azote liquide et d'une fibre effilée qui sera mise en contact avec l'échantillon à analyser (Figure 9). La fibre utilisée est de composition $\text{Te}_2\text{As}_3\text{Se}_5$ (TAS) pour les applications dans le domaine de la microbiologie, biologie et agroalimentaire; et dans le cas d'une étude pour le suivi de la cuisson d'une résine, la composition de la fibre est $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$ (2S2G -Se).

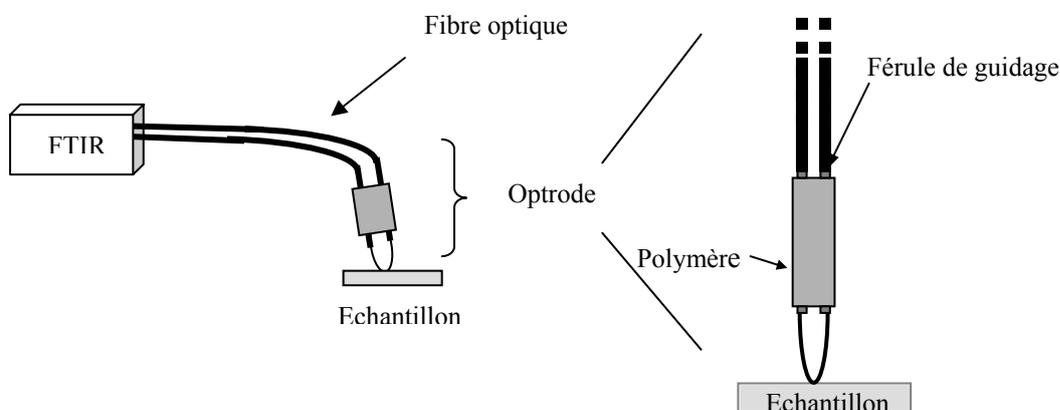


Figure 9 : Représentation schématique du montage expérimental et de l'optrode.

2.3.2. Enregistrement des spectres

Avant chaque mesure, un spectre simple faisceau est enregistré comme mesure de référence. Puis un second spectre est réalisé, dans les mêmes conditions que pour la référence, avec cette fois-ci la fibre en contact avec l'échantillon.

La résolution spectrale est fixée à 4 cm^{-1} avec une co-addition de 100 scans pour optimiser le rapport signal/bruit. Après chaque mesure, la partie senseur de la fibre est rincée plusieurs fois à l'eau distillée. Un nouveau spectre référence est enregistré entre chaque mesure afin de s'affranchir de la contribution d'éventuels résidus sur la fibre.

2.4. La spectroscopie pour les applications IR

La spectroscopie mIR est une spectroscopie d'absorption. Les liaisons chimiques absorbent le rayonnement IR à des longueurs d'onde spécifiques dépendant de leur nature et de leur conformation, c'est ainsi que les informations données par le spectre permettent l'identification de l'échantillon

étudié. L'interprétation d'un spectre (dépouillement, indexation des bandes d'absorption) est basée sur la comparaison des résultats obtenus à ceux de la bibliographie.

La plupart des biomolécules possèdent une signature caractéristique dans le mIR. Les cellules, les fluides biologiques, ... contiennent de nombreuses molécules (protéines, lipides, glucides et acides nucléiques). Ces molécules ont une formule chimique complexe, se traduisant par une multitude de bandes d'absorption dans le spectre mIR. L'annexe I fournit les principales bandes d'absorption des molécules dans le mIR.

Le spectre mIR d'un échantillon biologique est le résultat de la superposition de nombreuses bandes spectrales qui vont se chevaucher et/ou se superposer (figure 10) [27, 28]. L'analyse des spectres, dans ce cas, n'est pas simple, d'autant plus que l'environnement des molécules influence les fréquences de vibration. La spectroscopie mIR est donc une technique riche puisqu'elle permet d'obtenir une image globale et complète d'une molécule, mais complexe quant à l'indexation de chaque bande d'absorption.

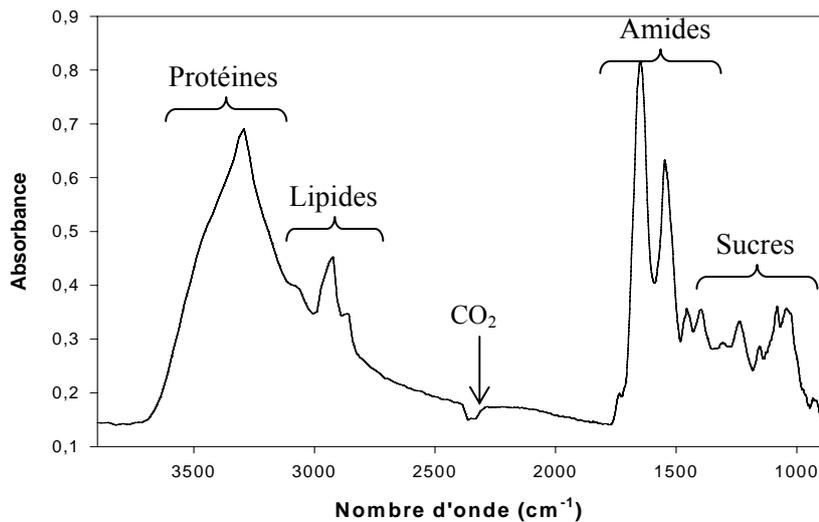


Figure 10 : Exemple d'un spectre IR de sang de souris enregistré par une fibre optique en verre TAS et les principales bandes caractéristiques.

2.5. Traitement des données spectrales

D'une manière générale, les spectres IR contiennent des informations qui présentent un intérêt analytique. Cependant l'extraction de ces informations n'est pas immédiate et demande presque toujours un traitement mathématique assez complexe. En effet les spectres sont le résultat des bandes d'absorption des différents constituants biochimiques, bandes qui se recouvrent et peuvent être déplacées sous l'effet d'interactions entre constituants. Pour tenir compte de ces variations complexes, il est nécessaire d'accumuler des spectres de nombreux échantillons et de traiter la collection spectrale

ainsi obtenue par des méthodes chimiométriques. La chimiométrie est définie comme la science de l'utilisation des méthodes mathématiques, statistiques et informatiques qui visent à extraire l'information utile présente dans des données de mesures chimiques [Geladi, 1996].

Pour traiter les spectres et optimiser leur exploitation, nous avons eu recours à différentes méthodes statistiques pour révéler des différences spectrales. Le choix d'une méthode d'évaluation s'avère d'une grande importance dans le diagnostic d'une pathologie ou d'une pollution. Pour ce faire, deux principales méthodes ont été utilisées lors de cette thèse.

2.5.1. L'Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'ACP est une méthode d'analyse non supervisée [33, 34], elle permet d'extraire l'information utile des spectres sans avoir à attribuer spécifiquement les bandes. Le logiciel utilisé pour réaliser l'ACP est OPUS Ident (Bruker). La représentation usuelle des résultats est une carte 2D ou 3D où chaque spectre est représenté par un point. Le principe de cette méthode est présenté en annexe (annexe II). Cependant, cette méthode offre une mise en valeur de différence au sein d'un groupe mais en éliminant de l'information.

Nous nous sommes donc tournés vers une méthode plus adaptée à nos problématiques, l'analyse discriminante Partial Least Squares (PLS).

2.5.2. La Partial Least Squares (PLS)

Le but de cette régression logistique est de déterminer une règle de décision qui permet de diagnostiquer une maladie ou de détecter une matrice alimentaire contaminée à partir d'un spectre IR, en se trompant le moins souvent possible en créant une base d'apprentissage. Pour cela il faut réussir à bien classer les différents groupes d'individus (groupe des témoins, des cirrhotiques, des hémochromatosiques saturés et désaturés et les hépatosidérosiques) ou différents pathogènes dans la classe leur correspondant. Cette méthode permet d'obtenir des matrices de confusion avec le classement de chaque spectre dans un groupe [35, 36, 37], l'algorithme a été réalisé par Valérie Monbet du laboratoire SABRES, en s'inspirant d'un logiciel développé par G. Fort et S. Lambert-Lacroix [38].

Le programme utilisé se divise en deux principales parties, il est présenté dans sa totalité dans l'annexe III.

Le programme consiste à comparer le classement du spectre obtenu par notre programme et celui donné par le test de référence, dont le résultat est considéré comme sûr, on obtient une matrice de confusion qui permet de synthétiser les résultats en terme de pourcentages d'échantillons bien ou mal classés.

		classe de prédiction	
		Classe 1	Classe 2
classe d'origine	Classe 1	Bien classés	Mal classés
	Classe 2	Mal classés	Bien classés

2.5.3. Courbes ROC

Les courbes ROC (Receiver Operating Characteristics) permettent d'illustrer et de révéler les résultats issus de l'analyse par la PLS. Ces courbes ne peuvent être mises en place que dans le cas d'une étude binaire (malade ou sain, nourri ou à jeun, contaminé ou pas) [39, 40, 41].

2.5.3.1. Seuil de décision

Lorsque le résultat d'un test présente un fort recouvrement, il est nécessaire de déterminer un seuil de décision à partir duquel le test sera déclaré comme positif, comme le montre la figure 11.

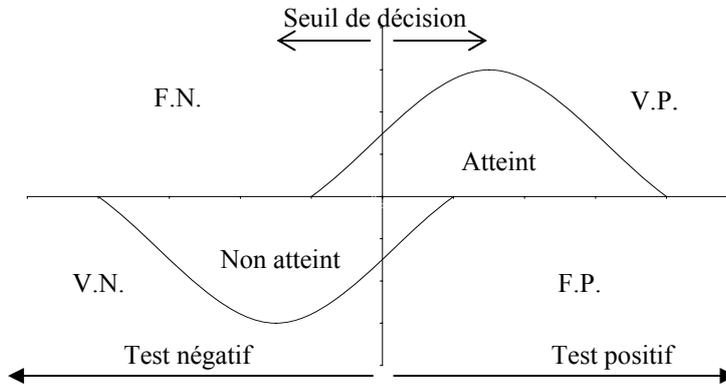


Figure 11: Représentation schématique de la répartition des patients malades et non malades. F.N. : faux négatifs, F.P. : faux positifs, V.P. : vrais positifs, V.N. : vrais négatifs.

Ce point de coupure divise les patients malades (au-dessus de l'axe horizontal) en deux groupes, les vrais-positifs (V.P.) et les faux négatifs (F.N.). Les patients non malades (sous l'axe horizontal) sont divisés eux aussi en deux groupes, les vrais négatifs (V.N.) et les faux positifs (F.P.).

2.5.3.2. Sensibilité et spécificité

Lors de l'évaluation d'un test, la sensibilité et la spécificité sont les indices les plus couramment employés. Ils sont calculés en comparant les résultats obtenus avec la PLS aux résultats d'un test de référence dont le résultat est considéré comme sûr (une prise de sang par exemple). Les concepts de sensibilité et de spécificité sont utilisés pour mesurer la performance d'un test. En appliquant un seuil de décision, la population peut-être répartie en quatre groupes en fonction de leur statut véritable face à la maladie, comme le montre le Tableau 2.

Résultat du test	Etat réel du patient		Total
	Malade	Sain	
Positif	Vrai positif (a)	Faux positif (c)	a+c
Négatif	Faux négatif (b)	Vrai négatif (d)	b+d
Total	a+b	c+d	n

Tableau 2 : Les quatre groupes possibles d'un test diagnostique.

La sensibilité de la mesure est la proportion de personnes véritablement atteintes qui ont obtenu un test positif, soit $Se = \frac{a}{(a + b)}$. Autrement dit, elle exprime l'aptitude d'un test à détecter tous les cas de la pathologie recherchée. A l'opposé, la spécificité de la mesure représente la proportion de vrais négatifs parmi les individus en santé soit $Sp = \frac{d}{(c + d)}$.

2.5.3.3. Construction de la courbe ROC

Pour qu'un test soit fiable, la sensibilité et la spécificité doivent être grandes. Toutefois la sensibilité et la spécificité changent selon la valeur du seuil de décision choisie. On s'aide alors de la courbe ROC. Cette courbe représente le tracé des valeurs de la sensibilité Se en fonction de $1-Sp$.

La Figure 12 illustre trois scénarios possibles d'une courbe ROC. Un test diagnostique idéal donne une séparation parfaite entre les sujets atteints et non atteints. La courbe ROC passe alors par le coin supérieur gauche (courbe A). A l'opposé, un test ne produisant aucune discrimination entre les individus est associé à une courbe ROC se confondant avec la diagonale (courbe C). Dans la très grande majorité des situations, la courbe se situe entre ces deux extrêmes (courbe B).

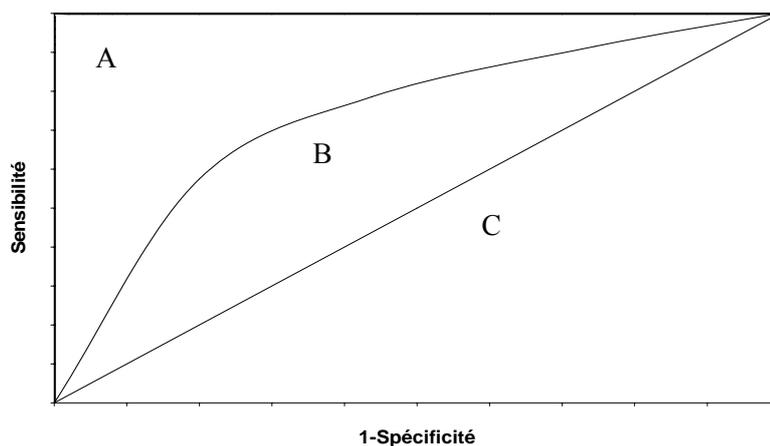


Figure 12 : Trois scénarios possibles d'une courbe ROC, un test idéal (A), un test sans aucune discrimination (C) et une courbe moyenne (B).

Trouver le meilleur compromis entre sensibilité et spécificité du test, c'est définir la meilleure valeur du seuil de positivité du test. L'analyse de la courbe peut se faire suivant deux modes. Dans le cas d'une décision de diagnostic on privilégiera la spécificité (tous les malades ne seront pas détectés mais il n'y aura pas de témoins diagnostiqués malades); et dans le cas d'un dépistage, la sensibilité sera

privilégiée (tous les malades seront dépistés au risque de déclarer des témoins en tant que malades). La conséquence d'un test positif étant la mise en route d'un traitement ou la réalisation de tests complémentaires, il s'agit donc d'évaluer le meilleur rapport coût-bénéfice.

2.5.3.4. Aire sous la courbe ROC (AUROC)

Même si la courbe ROC nous donne une représentation visuelle de la capacité discriminante, un indice numérique peut s'avérer utile pour en juger. Plusieurs indices ont été développés, mais un choix logique et simple est l'aire sous la courbe ROC (Area Under ROC ou AUROC). L'aire peut varier entre 0,5 et 1. 1 indiquant un marqueur idéal avec une sensibilité et une spécificité de 100% et 0,5 une sensibilité et spécificité nulle [48, 49].

2.5.3.5. Indice de Youden

Comme mesure de l'efficacité d'un test, Youden [42] a suggéré un indice combinant la sensibilité et la spécificité en un nombre compris entre 0 et 1. Cet indice est défini par

$$J = [(sensibilité + spécificité) - 1]$$

L'indice prend la valeur de zéro toutes les fois qu'un test diagnostique n'est pas efficace. A la valeur maximale de l'indice de Youden est associée le seuil de décision le plus discriminant.

2.5.3.6. Valeurs prédictives positives et négatives

La sensibilité et la spécificité dépendent uniquement des qualités du test. Les valeurs prédictives n'informent pas sur le test lui-même mais sur la situation après lui, c'est-à-dire la probabilité que le sujet soit malade avec un résultat au test positif (valeur prédictive positive) ou que le sujet soit indemne avec un résultat au test négatif (valeur prédictive négative).

Comme la sensibilité et la spécificité, les valeurs prédictives positive et négative varient en sens inverse, et doivent donc être considérées simultanément. Ces valeurs sont déterminées pour le seuil de décision donnant la valeur de l'indice de Youden la plus élevée.

2.6. Performances du capteur à fibre optique infrarouge

2.6.1. Sensibilité

La figure 13 montre la comparaison entre un spectre IR obtenu avec un échantillon gardé en contact lors de l'acquisition du spectre (mode contact) et un spectre pour lequel l'échantillon n'est plus en contact lors de l'analyse, il est juste apposé contre la fibre avant le début de l'acquisition du spectre (mode relevé). L'allure générale des deux spectres est la même, cependant dans le cas des spectres enregistrés en mode relevé, on constate une nette amélioration quant à la définition des bandes d'absorption. C'est pourquoi tous les enregistrements ont été effectués suivant ce mode de mesure.

Par ailleurs, il a déjà été démontré à la section 1.3, que le fait de diminuer le diamètre de la fibre, augmente la sensibilité. Donc les échantillons sont toujours mis en contact avec la zone de plus petit diamètre (environ 100 μm), la zone effilée.

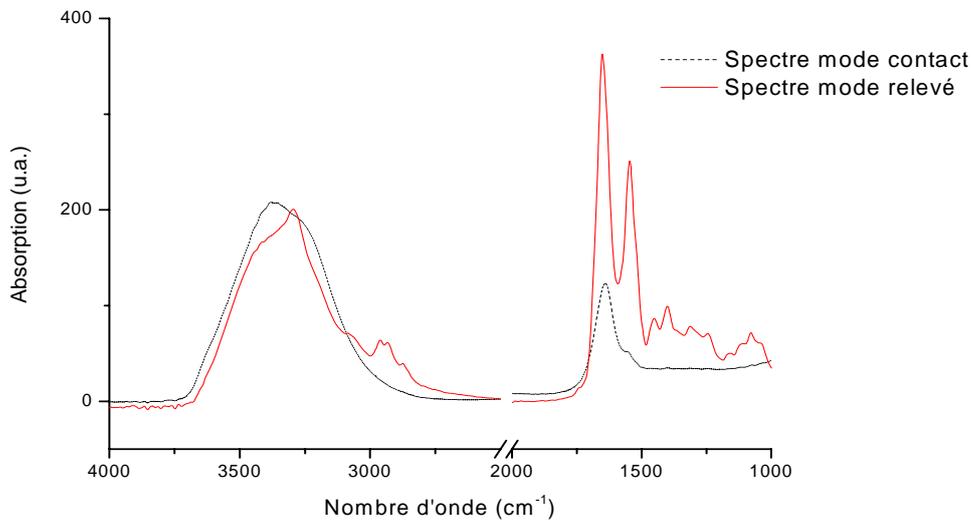


Figure 13 : Spectres IR du sang de souris obtenus en mode contact (-----) et en mode relevé (-----)

2.6.2. Hydrophobie

Les systèmes biologiques sont constitués en majeure partie d'eau entraînant une saturation lors de l'enregistrement des spectres par transmission ou par cristal Germanium. Il s'est donc avéré important de déterminer le caractère hydrophile/hydrophobe de la fibre. Keirsse et al. [29] ont démontré le caractère hydrophobe de la fibre en montrant une plus grande affinité de la fibre pour un solvant non polaire : l'alcool (vibrations C-O entre 1250 et 950 cm^{-1}) par rapport à l'eau. L'hydrophobicité des verres de chalcogénures peut être expliquée par la nature des liaisons dans le réseau des verres de chalcogénures. Le verre TAS est composé d'éléments électronégatifs similaires (Se = 2,55; Te = 2,1 ; As = 2,18), et forme donc un réseau de liaisons apolaires covalentes, générant une interaction préférentielle avec les espèces organiques [30].

2.6.3. Biocompatibilité & Toxicité

De plus, afin de pouvoir utiliser les fibres de chalcogénures à des fins biologiques et médicales, des tests ont été menés pour vérifier que les fibres ne dénaturent pas ou n'interagissent pas avec les échantillons. Cette observation a été renforcée au cours d'un travail [29] qui a étudié le comportement d'un biofilm bactérien lors de son développement en contact avec une fibre en verre TAS. Aucune modification des propriétés du biofilm ne fut constatée quant à la prolifération des cellules.

La présence d'As dans la composition de la fibre pose des questions en terme de toxicité pour les cellules ou micro-organismes vivants. L'infiltration d'As pourrait avoir un effet négatif sur les cellules. Des concentrations en As de 0,5 à 1 $\mu\text{mol/L}$ sont considérées comme étant le seuil pour

obtenir de profonds effets toxiques pour les cellules de mammifère [31]. Le réseau des verres de chalcogénures est très stable et est considéré comme étant résistant à la dissolution dans un environnement aqueux. P.Lucas et al [32] ont donc testé le caractère toxique de la fibre en apposant sur la fibre durant plusieurs heures des cellules humaines du poumon (tissu épithélial de type II, lignée A549). Par fluorescence, ils ont montré que les cellules étaient toujours viables, y compris celles directement attachées sur la fibre. Il en a été conclu que la fibre chalcogénure ne libère pas de quantité substantielle d'As et est donc non-toxique pour de applications en biologie et médecine. L'impact de cette fibre devra toutefois être analysé de façon plus fine, notamment pour détecter des effets biocliniques à plus long terme sur des cellules différenciées.

2.6.4. Répétabilité & reproductibilité

Afin de valider nos mesures, en particulier dans le domaine médical, notre capteur doit être qualifié en terme de répétabilité et de reproductibilité. La répétabilité représente la différence entre plusieurs mesures effectuées dans les mêmes conditions de matériel et d'environnement et sur une période de temps court, cette notion quantifie donc la capacité à reproduire une mesure. Alors que la reproductibilité représente l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures d'une même grandeur dans le cas où les mesures sont effectuées au moyen d'instruments différents et en des temps différents.

Pour la répétabilité, plusieurs mesures ont été effectuées sur 2 jours consécutifs à partir d'une fibre unique (25 mesures de l'échantillon 1 ont été effectuées le jour J et 25 au jour J+1 et de même pour le second échantillon 25 au jour J et 25 au jour J+1 donc au total 100 spectres ont été récoltés). Les spectres sont tout à fait semblables, malgré leurs intensités variant à cause d'une longueur de contact fibre/échantillon différente à chaque essai. En utilisant une méthode statistique telle que l'Analyse en Composantes Principales, on met en avant l'observation faite des spectres et on élimine le problème lié à la variation des intensités en effectuant une normalisation sur une zone ne contenant pas de bandes discriminantes (2500-2200 cm^{-1}). On obtient alors sur une carte ACP, deux groupes correspondant aux deux types d'échantillons. La Figure 14 suivante représente cette carte ACP provenant de l'analyse de deux lots de sérums lyophilisés (sérum de contrôle humain niveau 2, lot n° 350UN et sérum de contrôle humain niveau 3, lot n°223UE), utilisés comme calibreurs pour le diagnostic de méthodes biocliniques de routine.

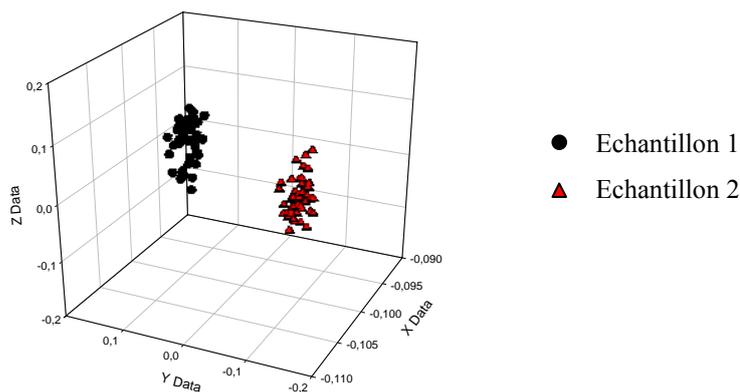


Figure 14 : Carte ACP de deux échantillons passés chacun 50 fois, à partir d'une même fibre afin de tester la répétabilité de nos mesures.

Pour évaluer la répétabilité, les coefficients de variation (CV) mesurant la dispersion relative ont été calculés suivant cette formule : $CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$.

avec : l'écart type $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

la moyenne $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$

On obtient un coefficient de variation inférieur à 11% intra-échantillon et inférieur à 7% inter-échantillon, valeur qui nous permet de conclure sur le fait que notre méthode de mesure offre une répétabilité moyenne.

3. Applications dans le domaine de l'agro alimentaire

3.1. Contexte

Ce travail a été mené en collaboration avec Olivier Sire du L2PIC de Vannes et Valérie Monbet du SABRES de Vannes.

Contrôler la sécurité alimentaire en temps réel est un challenge important aujourd'hui. L'identification rapide de la présence de pathogènes dans des matrices alimentaires est d'un grand intérêt pour le domaine de la santé. Bien que les techniques traditionnelles en microbiologie soient fiables et précises, elles nécessitent entre deux et trois jours pour obtenir un résultat. Dans les chaînes de production de produits alimentaires, ce délai est beaucoup trop long comparé à celui imposé par la distribution pour les consommateurs. D'où des tentatives pour diminuer de manière significative ces délais [50].

Dans le cas de la détection de pathogènes dans des matrices alimentaires, il faut prendre en considération l'hétérogénéité biologique des échantillons, un aliment particulier n'est pas strictement constant en composition ce qui induit des différences spectrales.

Le but de cette étude est de déterminer d'une part, si par la spectroscopie infrarouge on peut détecter la présence de germes pathogènes dans différentes matrices alimentaires et d'autre part de savoir si on peut différencier des germes pathogènes en fonction de leur nature.

3.2. Préparation des échantillons

Cinq matrices alimentaires ont été testées : la viande hachée (bœuf), la chair à saucisse (porc), de la volaille (dinde), du fromage cru et du lait cru. Ces matrices furent achetées le matin dans un supermarché puis conservées au laboratoire à 4°C jusqu'à la mise en culture. Six heures plus tard, trois aliquots de 10g de chaque aliment ont été mis en culture dans 90 ml d'eau peptonée tamponnée (eau obtenue par hydrolyse partielle d'une protéine par une enzyme, la pepsine, et utilisée pour la mise en culture dans le domaine de la bactériologie, eau fournie par AES laboratoire, pH = 7,2).

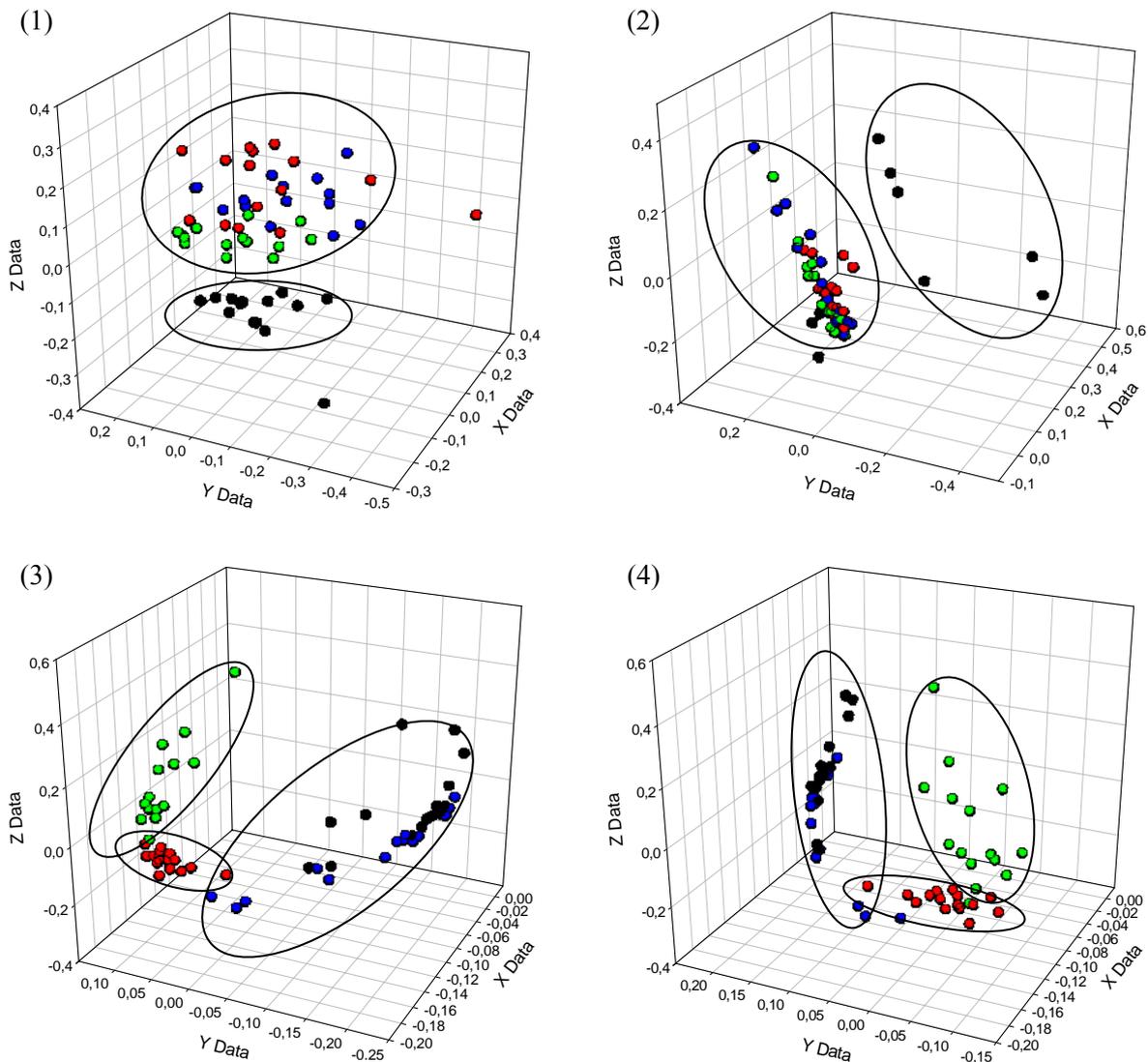
Pour chaque matrice alimentaire, deux conditions expérimentales ont été testées : i) un enrichissement par la flore endogène, qui représente l'ensemble de bactéries présentes naturellement dans l'organisme et qui exerce un effet de barrière face à la colonisation par des micro-organismes pathogènes ou bien ii) un enrichissement par des germes pathogènes : une souche de listeria, de staphylocoque doré ou de salmonelle (pathogènes provenant de AES laboratoire). Avant l'enrichissement des matrices alimentaires, les germes pathogènes ont été pré incubés pendant deux heures à 37°C et sous agitation. Ensuite, 200µL de germes ont été inoculés aux matrices alimentaires et incubés pendant 18 heures à 37°C. Pour chaque matrice alimentaire contenant un germe spécifique, les incubations ont été effectuées en trois exemplaires.

3.3. Résultats et discussion

L'enregistrement des spectres IR s'est fait à l'aide d'une fibre effilée en verre TAS. La fibre est mise en contact avec l'échantillon en grattant sa surface, le spectre est ensuite enregistré en mode relevé. Entre chaque échantillon, la fibre est rincée à l'eau distillée et un nouveau spectre de référence est enregistré. Pour un même échantillon, cinq spectres ont été collectés en sondant des endroits différents. Au total, pour chaque matrice on a enregistré 60 spectres : 15 enrichis par la flore endogène (appelés par la suite endo.), 15 enrichis avec la listéria (lis.), 15 avec la salmonelle (salmo.) et 15 avec le staphylocoque doré (staphy.).

3.3.1. Résultats obtenus avec l'ACP

La Figure 15 représente les cartes ACP réalisées sur cinq matrices alimentaires différentes, la viande hachée, la volaille, le lait cru, le fromage cru et la chair à saucisse. L'ACP a été effectuée sur différentes zones du spectre, les cartes, présentées ci-dessous, sont le résultat de l'étude sur la zone 1000-1800 cm^{-1} , zone permettant la meilleure résolution spatiale.



(5)

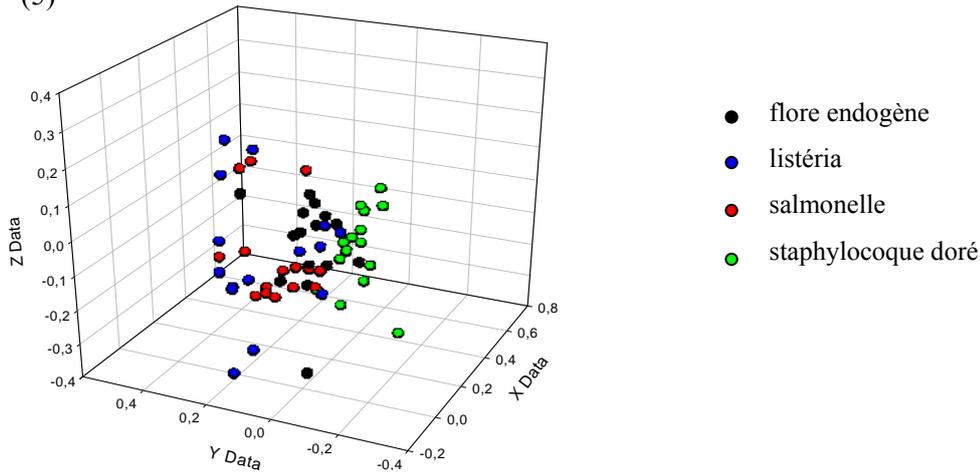


Figure 15 : Carte ACP réalisée sur la matrice viande hachée (1), volaille(2), lait cru (3), fromage cru (4) et chair à saucisse (5) sur la zone 1000-1800 cm^{-1} .

Pour la viande hachée et la volaille, on observe une différenciation de la classe endogène par rapport aux classes enrichies en pathogène, sans distinction entre les trois éléments pathogènes. Alors que pour les produits laitiers, les classes endogène et listéria se retrouvent mélangées. On constate néanmoins, dans ce cas, une distinction entre les deux autres groupes pathogènes (salmonelle et staphylocoque doré). La différence de résultats entre les deux groupes peut provenir du fait que pour le fromage et le lait cru, l'échantillon était sous forme liquide alors que pour les deux autres matrices l'échantillon se présentait sous forme solide. En ce qui concerne la chair à saucisse, aucune distinction notable n'a pu être mise en avant, l'hétérogénéité de la matière de cette matrice (mixture de viande et de gras) est à l'origine de ce problème. Néanmoins, les conclusions pouvant être tirées de ces cartes ACP ne sont que des tendances et doivent être vérifiées par une autre méthode statistique, avant d'être validées.

3.3.2. Résultats obtenus par PLS

Le but de cette méthode est de déterminer une règle de décision qui permet de détecter les pathogènes connaissant le spectre IR d'un échantillon alimentaire. Pour cela il faut réussir à bien classer les différents pathogènes dans la classe leur correspondant. Le résultat est alors une matrice de confusion où sont confrontés les résultats attendus (classe d'origine) et ceux obtenus (classe de prédiction), les valeurs sont exprimées en pourcentage. La Figure 16 représente les matrices de confusion obtenues pour les 5 produits alimentaires; chaque matrice étant la moyenne de 5 résultats.

		classe de prédiction			
		(1)	endo	lis	salmo
classe d'origine	endo	100	0	0	0
	lis	5	95	0	0
	salmo	5	5	90	0
	staphy	5	0	0	95

(2)	endo	lis	salmo	staphy
endo	80	5	15	0
lis	5	80	15	0
salmo	10	10	80	0
staphy	0	0	0	100

(3)	endo	lis	salmo	staphy
endo	95	5	0	0
lis	10	90	0	0
salmo	0	0	95	5
staphy	0	0	10	90

(4)	endo	lis	salmo	staphy
endo	90	10	0	0
lis	10	90	0	0
salmo	0	0	95	5
staphy	0	0	5	95

(5)	endo	lis	salmo	staphy
endo	60	10	10	20
lis	0	80	10	10
salmo	10	20	50	20
staphy	20	20	10	50

endo : flore endogène

lis : listéria

salmo : salmonelle

staphy : staphylocoque doré

Figure 16 : Matrices de confusion comportant les classes d'origine et de prédiction obtenus par utilisation de la méthode PLS pour la viande hachée (1), la volaille (2), le lait cru (3), le fromage cru (4) et la chair de saucisse (5).

Les tendances mises en évidence par les cartes ACP, se confirment avec la méthode PLS. Les produits laitiers et carnés se classent correctement à 80-100%, mis à part la matrice chair à saucisse avec laquelle on obtient une classification des éléments pathogènes inférieure à 50 %.

Cette étude devra être complétée par un test microbiologique afin de déterminer la concentration en éléments pathogènes présents, après enrichissement, dans les produits alimentaires utilisés pour déterminer la sensibilité de notre mesure. En effet, selon les normes ISO, la concentration de listéria dans les denrées alimentaires ne doit pas dépasser 100 unités par gramme au moment de la consommation du produit et de plus la norme ISO 10560 définit les niveaux de listéria dans les produits à la sortie de l'usine par une absence dans 25 grammes pour les fromages autres qu'à pâte dure et une absence dans 1 gramme pour les autres produits. Il nous faudra donc vérifier que notre détection se situe en dessous de ces valeurs seuils.

Par ailleurs, cette étude a été réalisée en effectuant une incubation de 18h des germes dans les produits alimentaires, un raccourcissement du temps d'enrichissement pour tester la sensibilité de la méthode devra aussi être effectué.

4. Applications en biologie cellulaire et médicales

4.1. Contexte

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Pr. Pierre Brissot du CHU de Pontchaillou et le Dr Olivier Loréal de l'UMR 522 de l'INSERM de Rennes, spécialisés dans l'étude du foie. Le foie est la plus volumineuse glande de l'organisme, il assure un certain nombre de fonctions essentielles de l'organisme avec en particulier un rôle majeur dans les métabolismes des glucides, lipides, protéines, du fer et dans le rôle de détoxification [51].

Le foie est constitué de cellules hépatiques (hépatocytes) à 80 %. Ce sont les cellules principales du parenchyme hépatique. Elles sont regroupées pour former des lobules, ces lobules sont de structures tridimensionnelles constitués d'hépatocytes disposés en travées entre les espaces portes et les veines centrolobulaires. Les espaces portes contiennent aussi les canaux biliaires, limités par des cellules biliaires où s'écoule la bile jusqu'au cholédoque puis au duodénum. La structure du foie est donc complexe. Cependant, ce sont les hépatocytes qui assurent la majorité des fonctions métaboliques. Ces cellules, utilisées en culture cellulaire permettent d'analyser les mécanismes physiologiques ainsi que de nombreuses pathologies hépatiques pouvant être dues à l'exposition à des toxiques (comme l'alcool), des virus (comme le virus de l'Hépatite C et de l'Hépatite B), des anomalies génétiques dont l'hémochromatose génétique qui entraîne l'apparition d'une surcharge en fer majeure, des désordres métaboliques dont l'hépatosidérose dysmétabolique qui est caractérisée par des anomalies métaboliques touchant notamment les métabolismes des glucides, des lipides et du fer [52, 54]. Toutes ces pathologies peuvent favoriser l'apparition de cirrhose du foie avec de très nombreuses altérations du métabolisme hépatique et des cancers du foie qui sont le plus souvent liés à la transformation tumorale d'hépatocytes.

Les maladies hépatiques entraînent des dysfonctionnements des hépatocytes dont les fonctions métaboliques peuvent être altérées et dont la prolifération peut être modulée. Ces anomalies entraînent des altérations des constituants plasmatiques et sériques qui peuvent être identifiées par des dosages des constituants du sérum : lipides, protéines, glucides, fer; ainsi que par l'existence d'une perturbation de ces activités enzymatiques.

Les dosages sanguins présentent donc un grand intérêt pour l'identification d'une pathologie. Une simple prise de sang permet l'accès à une information très riche. Le sang est constitué d'une phase liquide, le plasma, et de cellules (globules rouges, leucocytes, plaquettes) dont le nombre peut varier en situation pathologique. A partir d'un prélèvement sanguin, on peut étudier : le sang total et le plasma lorsque le sang est recueilli sur anticoagulant mais aussi le sérum qui peut être obtenu après coagulation d'un prélèvement sanguin réalisé sans anticoagulant.

Ce paragraphe se divise en deux principales études, une sur du matériel cellulaire : la lignée HepaRG et une autre étude sur des liquides biologiques pour caractériser les signatures infrarouges d'anomalies métaboliques liées à une situation physiologique (le jeûne) chez la souris ou liées à différentes pathologies (cirrhose alcoolique, hémochromatose et l'hépatosidérose dysmétabolique) chez l'homme.

4.2. Etude de la différenciation et de la maturation de cellules hépatocytaires

4.2.1. Contexte

Les mécanismes impliqués dans la prolifération et dans la différenciation cellulaire, qui engagent les cellules vers des fonctions spécialisées, sont au cœur d'intenses recherches à l'heure actuelle [44, 45, 46]. En effet, l'étude de la différenciation cellulaire nous éclaire non seulement sur les processus morphogénétiques à l'œuvre au cours du développement des embryons mais également sur le renouvellement des tissus, notamment dans le cadre du foie qui présente la particularité de pouvoir se régénérer lorsqu'il est détruit au cours d'une maladie ou après une chirurgie. Par cette régénération, il peut récupérer ses fonctions métaboliques et sa taille. Dans certaines situations, il existe une prolifération anormale qui va permettre et/ou favoriser l'apparition d'un cancer du foie. L'étude des mécanismes qui contrôlent la prolifération et la différenciation hépatocytaires est donc très importante. L'utilisation de la lignée cellulaire HepaRG permet de réaliser de telles approches. Ces cellules, qui sont issues d'une tumeur du foie humaine présentent la particularité d'être bipotente avec apparition, après prolifération et différenciation, de cellules hépatocytaires et des cellules biliaires. Les données obtenues par observation microscopique sur les critères morphologiques, ainsi que les caractérisations phénotypiques moléculaires des cellules HepaRG [44], permettent de distinguer quatre stades différents dans le processus de la différenciation. Après repiquage des cellules, le premier stade est associé à une intense prolifération des cellules. Durant le deuxième stade quand la confluence est atteinte, le taux de prolifération des cellules diminue, sans pour autant noter l'absence de changements significatifs au niveau de la morphologie des cellules. Un changement de morphologie apparaît entre 10 et 15 jours, quand les cellules sont dites superconfluentes, étape correspondant au début de la différenciation. A ce stade, il apparaît des cellules d'allure hépatocytaire qui s'organisent en îlots et sont entourés par des cellules plus claires d'aspect biliaire. Au quatrième stade, l'addition de diméthylsulfoxyde (DMSO) renforce la différenciation cellulaire avec notamment l'apparition de fonctions enzymatiques extrêmement différenciées.

Dans le cadre de cette étude, à travers l'analyse de cellules HepaRG, nous avons donc cherché à évaluer le potentiel de la spectroscopie IR par fibre optique dans la détection de variations spectrales au cours du processus de différenciation cellulaire de cette lignée cellulaire. Nous avons voulu de plus déterminer si la réponse spectrale IR était modulée par les conditions expérimentales d'analyse.

4.2.2. Préparation des échantillons

Afin d'observer les cellules aux différents stades, des cellules, de la lignée cellulaire HepaRG, ont été repiquées puis mises en culture dans des boîtes de pétri dans un milieu de culture parfaitement défini à 37°C et dans une atmosphère contrôlée contenant 5% de CO₂ [46]. Ces manipulations ont été effectuées à l'UMR 522 de l'INSERM. Des cultures ont été réalisées de façon à obtenir des cellules représentatives des différents stades de prolifération/différenciation. Ainsi à J0, les cellules ont été

mises en culture, les analyses ont été effectuées sur des cellules au stade de prolifération (jour J+3), de confluence (jour J+6), de superconfluence (jour J+13) et de différenciation (jour J+25) après ajout de DMSO à partir de J+13.

Trois lots de culture pour chaque stade ont été préparés et conservés suivant trois modes différents:

- des cellules récoltées par grattage de la couche cellulaire dans du Phosphate Buffer Saline (PBS, solution saline à pH= 7,4 constitué de NaHPO_4 et Na_2HPO_4 et de NaCl) puis centrifugées à basse vitesse (1000/rpm) et congelées à -80°C ;
- des cellules récoltées par décollement enzymatique à 37°C de la couche cellulaire à l'aide d'une solution de trypsine. Elles ont alors été lavées dans du PBS puis centrifugées à basse vitesse (1000/rpm) et congelées à -80°C . Du fait de l'activité de l'enzyme utilisée pour repiquer les cellules tumorales d'une boîte à l'autre, il existe un risque de modification des protéines exprimées à la membrane qui limite la cellule;
- des cellules fraîches, vivantes adhérentes à leur milieu de culture dans des boîtes de pétri, qui n'ont donc subi ni traitement enzymatique ni congélation qui provoque l'éclatement des membranes cellulaires.

Le but de cette manipulation est donc double : i) déterminer si la réponse spectrale IR est modifiée selon que l'on observe des cellules vivantes ou congelées, donc que l'on observe des cellules intactes ou éclatées; et ii) déterminer l'effet de l'utilisation de deux modes de décollement des cellules avant congélation.

4.2.3. Protocole expérimental de mesure

La partie effilée de la fibre a été placée au contact du tapis cellulaire contenu dans la boîte de pétri, après que celui-ci ait été rincé par du PBS puis asséché. Une même fibre a servi à effectuer tous les enregistrements. Entre chaque enregistrement, la fibre est rincée à l'eau distillée et une nouvelle référence est effectuée. Tous les spectres ont été acquis en mode relevé, avec résolution spectrale fixée à 4 cm^{-1} et une co-addition de 100 scans afin d'optimiser le rapport signal/bruit.

4.2.4. Résultats et discussion

L'analyse des spectres a été réalisée en utilisant la méthode ACP, l'utilisation de la méthode PLS n'était pas judicieuse compte tenu du faible nombre de spectres.

Dans un premier temps les cartes ACP ont été réalisées séparément pour chaque condition d'analyse (cellules vivantes, congelées puis décollées enzymatiquement ou par grattage), Figure 17. L'étude ACP a été réalisée dans la région des lipides ($2800\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), des amides I et II ($1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$) et des sucres ($1000\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$), il apparaît que seule la région comprise entre 1000 et 1400 cm^{-1} montre des différences significatives entre les divers groupes. Il s'agit d'une zone qui comprend certaines des bandes d'absorption attribuées aux liaisons chimiques retrouvées dans les glucides, les protéines et les lipides.

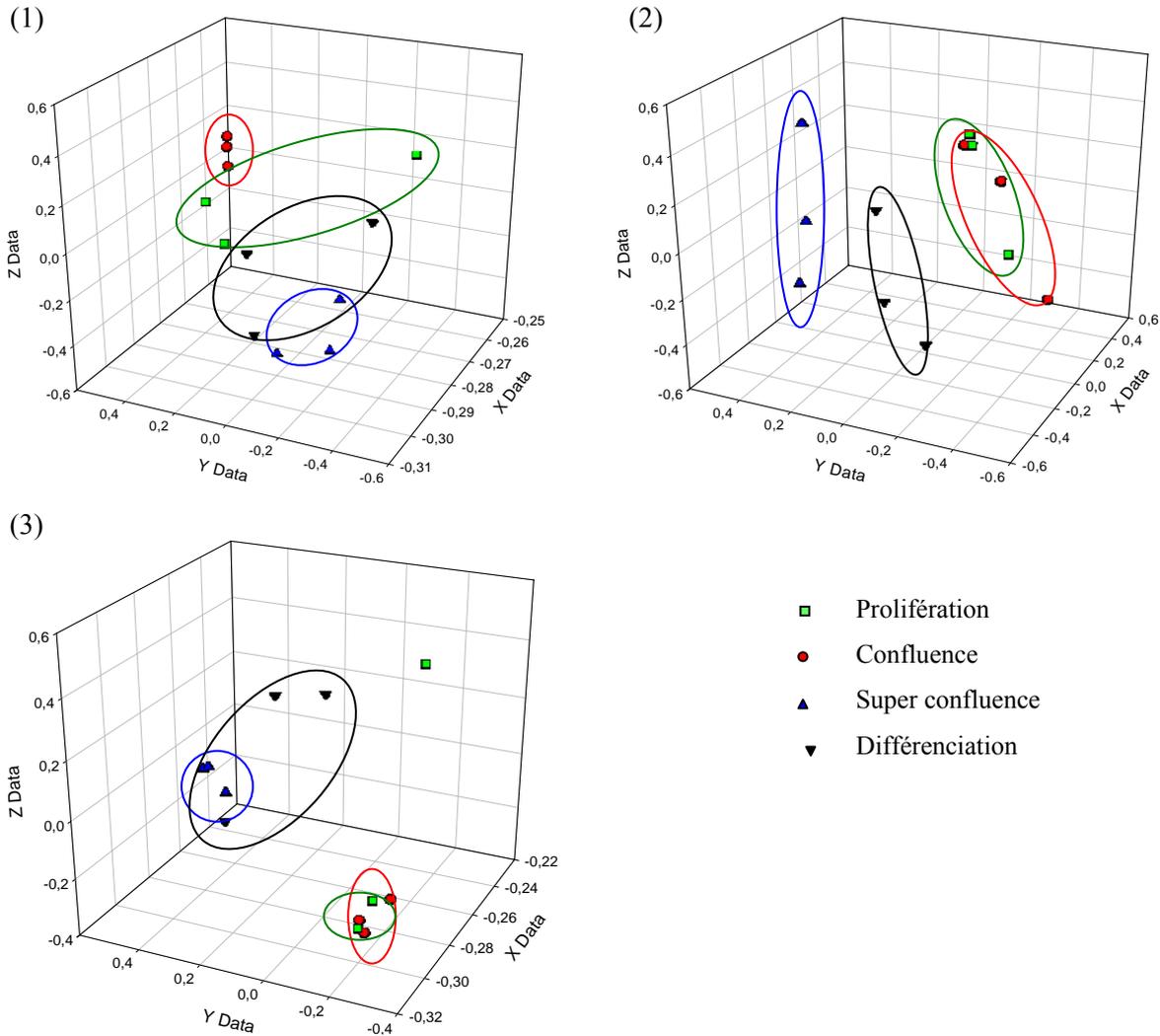


Figure 17 : Cartes ACP réalisées sur les cellules décollées mécaniquement (1), enzymatiquement (2) et cellules vivantes (3) aux stades de prolifération, confluence, superconfluence et différenciation sur la zone $1000-1400\text{ cm}^{-1}$.

Il est difficile de conclure avec un faible nombre de données. Néanmoins une tendance se dessine, en effet, on peut distinguer un regroupement des deux premiers stades et des deux suivants à des positions différentes de la carte. Par la lecture du spectre IR, on peut donc différencier les cellules en étapes de prolifération et confluence, cellules n'ayant pas subi de modifications morphologiques, des cellules ayant subi une différenciation cellulaire, même si suivant les conditions d'analyse, la projection des spectres est différente.

Afin de vérifier si les conditions d'analyse influencent la classification des différents stades, une carte ACP a, alors, été réalisée en intégrant l'ensemble des spectres recueillis, comme on peut le voir sur la Figure 18.

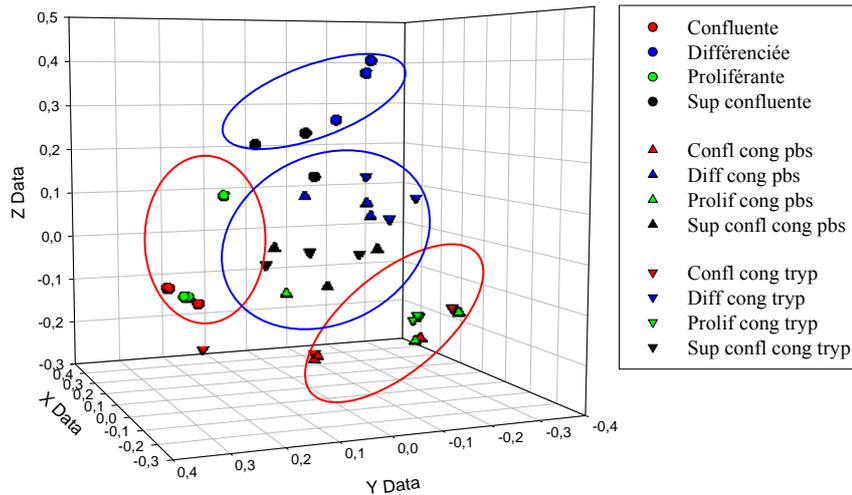


Figure 18 : Carte ACP réalisée sur la zone 1000-1400 cm^{-1} avec tous les spectres IR des cellules HépaRG suivant les trois modes d'analyse (cellules fraîches, décollées mécaniquement ou enzymatiquement).

En premier lieu, on constate un groupe de spectres obtenu à partir des cellules vivantes et un autre regroupant des cellules congelées. Ce premier résultat est intéressant car il met en évidence que les spectres IR diffèrent selon que les cellules étudiées soient congelées ou au contraire vivantes. Ceci suggère que le processus de congélation a un impact sur la signature spectrale IR et montre la nécessité de maîtriser parfaitement les conditions de recueil et de mesure. Une des raisons pouvant conduire à ce résultat est qu'au cours du processus de congélation, les membranes cellulaires peuvent se rompre et le contenu du cytoplasme peut devenir, au moins partiellement, accessible à l'analyse.

Par ailleurs, au sein du groupe des cellules congelées, on voulait déterminer si les deux modes utilisés pour décoller les cellules avaient une influence sur l'analyse spectrale. On peut constater sur la carte ACP qu'il n'y a pas de distinction entre les deux modes de décollement des cellules suggérant que l'activité enzymatique de la trypsine ne perturbe pas la signature IR.

Par contre, la tendance observée Figure 17, c'est-à-dire la séparation des deux premiers stades de prolifération et de confluence vis-à-vis des stades de super confluence et de différenciation après ajout de DMSO, est renforcée sur cette carte. Par l'analyse du spectre IR, on arrive donc à détecter les modifications lors de la différenciation cellulaire.

On a voulu comparer ces résultats obtenus par la fibre optique, pour acquérir les spectres IR, avec une autre méthode d'acquisition possédant une profondeur de pénétration et une sensibilité différente. Nous avons pu utiliser la microscopie ATR avec cristal de Ge (Nicolet Continuum) grâce au laboratoire L2PIC (Laboratoire des Polymères Propriétés aux Interfaces & Composites) de l'Université de Bretagne Sud (UBS). Le cristal de germanium est en mode simple réflexion avec un angle d'incidence de 45° , son indice de réfraction est de 4. L'indice de réfraction étant différent de

celui de notre fibre ($n_{TAS} = 2,8$), la profondeur de pénétration qui en résulte est différente, elle est plus faible pour le microscope avec le cristal Ge (de l'ordre de 0,3 à 0,5 μm par rapport à 0,5-0,8 μm pour la fibre dans le mIR). Les mesures ont été réalisées en parallèle avec la microscopie ATR par Olivier Sire au L2PIC, et avec la fibre optique au laboratoire, à partir d'une même souche de cellules. Cette étude n'a pu être réalisée que sur cellules congelées, car le temps de transport des cellules vivantes jusqu'au laboratoire du L2PIC, situé à Vannes, pouvait induire des modifications métaboliques.

L'analyse ACP a été utilisée pour analyser ces résultats, les mêmes tendances ont pu être mises en évidence que celles obtenues avec la fibre optique. La Figure 19 représente une carte ACP obtenue avec la fibre optique et par microscopie ATR pour les cellules congelées, l'ACP a été réalisée sur la même zone que précédemment, à savoir 1000-1400 cm^{-1} .

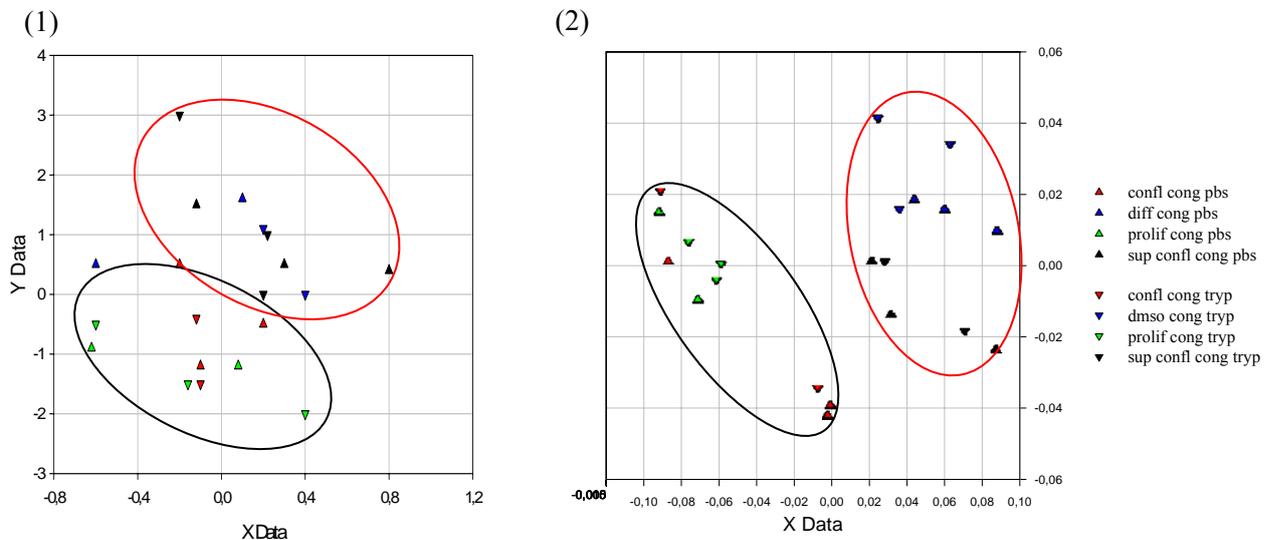


Figure 19 : Cartes ACP de cellules congelées puis décollées par grattage (cong. pbs) ou enzymatiquement (cong. tryp.) sur la zone 1000-1400 cm^{-1} . Spectres récoltés par microscopie ATR avec cristal de Ge (1) ou avec la fibre optique (2).

Ce résultat est intéressant car on obtient une différenciation similaire, si ce n'est meilleur, entre les deux groupes en utilisant une méthode d'analyse commercialisée et donc fiable et notre propre fibre optique.

L'apport de la spectroscopie IR sur la caractérisation métabolique des phénomènes de différenciation cellulaire et de prolifération d'une lignée cellulaire, HepaRG, a été démontré. Grâce à la mise en place de l'ACP, la détection de la différenciation cellulaire a été mise en évidence, ainsi que la détection de modifications liées aux conditions d'analyse.

4.3. Etude d'un état physiologique : le jeûne

L'objectif de cette étude est de déterminer la capacité de la spectroscopie infrarouge à identifier des modifications métaboliques complexes liées à un état physiologique, le jeûne. L'organisme utilise en permanence des substrats énergétiques pour maintenir ses fonctions vitales, alors que la fourniture de

ces substrats par l'alimentation, est périodique. De ce fait, l'organisme a développé des processus de stockage de l'énergie absorbée en excès pendant les repas et sa libération durant les périodes de jeûne. C'est pourquoi, nous avons analysé l'influence du jeûne sur le métabolisme hépatique sur des souris ayant soit accès à leur alimentation (souris nourries), soit des souris maintenues à jeun pendant 12h.

4.3.1. Préparation des échantillons

Tous les animaux ont été entretenus suivant la réglementation du Ministère de l'Agriculture à une température constante de 20°C avec un cycle jour/nuit de 12h et ont reçu une alimentation standard (AO3) *ad libidum*.

Avant les prélèvements, les souris sont anesthésiées. Deux prélèvements sanguins intra-cardiaque ont été réalisés, sur anticoagulant pour analyser le sang et le plasma ou sans anticoagulant afin de pouvoir étudier le sérum. Les analyses sur sang sont effectuées après ajout d'un anti-coagulant; pour l'analyse du plasma, il s'effectue après centrifugation du sang non coagulé (3500/rpm pendant 10 min) et en ce qui concerne le sérum, il a été recueilli après centrifugation du sang prélevé sans anticoagulant. Le plasma et le sérum peuvent être conservés en les congelant à - 80°C. Ces manipulations ont été effectuées au sein de l'UMR 522 de l'INSERM.

4.3.2. Protocole expérimental de mesure

Des gouttes de 10 µl de sang, plasma ou sérum sont déposées sur une lame de verre, amenée elle-même, au contact de la partie effilée de la fibre. Les spectres ont été enregistrés en mode relevée avec une acquisition de 100 scans et une résolution de 4 cm⁻¹. Quatre souris dites contrôles et quatre souris à jeun depuis 12h ont été sélectionnées.

4.3.3. Résultats expérimentaux

Pour chacune de ces souris un spectre IR a été enregistré. La figure 20 représente les spectres IR de sang de souris normales et à jeun, obtenus avec la fibre optique.

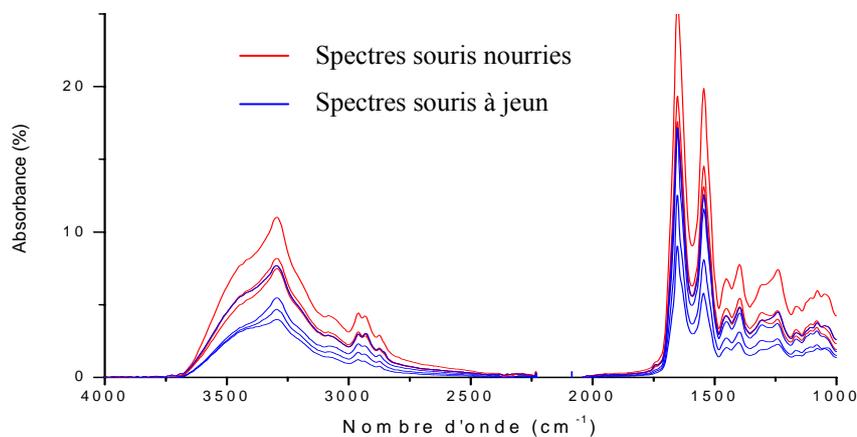


Figure 20 : Spectres IR obtenus à partir d'une goutte de sang de souris nourries (courbes en bleu) et de souris à jeun (courbe en rouge).

Une simple observation visuelle des spectres ne nous permet pas de différencier les deux groupes, l'ACP est alors mise en œuvre. Dans un premier temps, l'ACP a été effectuée sur la totalité du spectre, à savoir $1000-3600\text{ cm}^{-1}$, la carte ACP obtenue ne nous permet pas la distinction entre les deux groupes. Nous avons donc décidé de partitionner le spectre en plusieurs zones.

Seule la zone entre $1600\text{ et }1700\text{ cm}^{-1}$, donne une carte ACP avec séparation des souris nourries, des souris à jeun, pour les trois fluides biologiques étudiés. La Figure 21 représente ces trois cartes ACP.

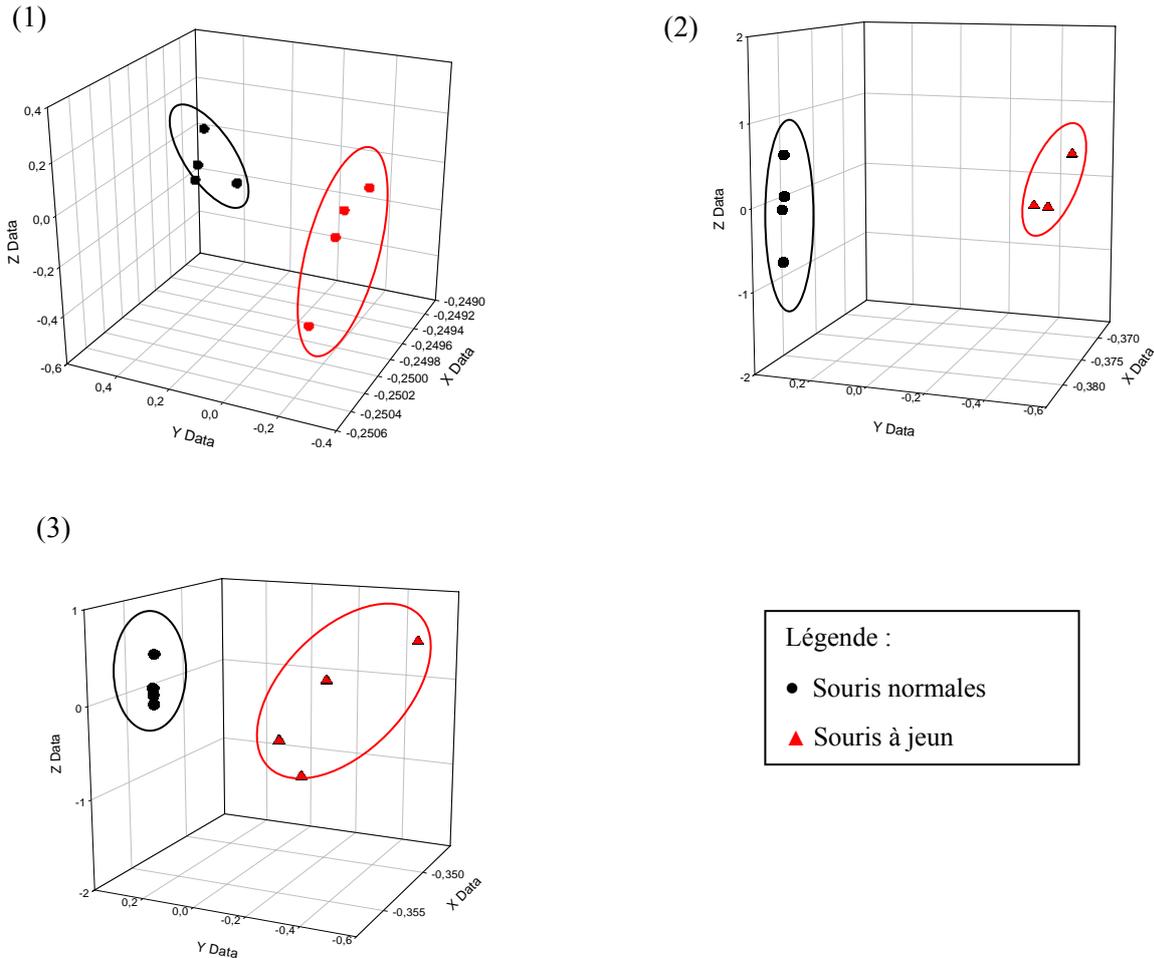


Figure 21 : Cartes ACP représentant l'analyse du sang (1), du plasma (2), et du sérum (3) de souris nourries et à jeun en sondant la zone $1600-1700\text{ cm}^{-1}$.

A la demande de la DGA (Délégation Générale pour l'Armement), dans le cadre d'un contrat visant à mettre au point d'un capteur permettant la prise en charge rapide de blessés, nous avons cherché à différencier le sang total du plasma. Leur principale différence étant la présence d'hématies dans le sang total par rapport au plasma. Pour mettre cette différence en évidence, la carte ACP a été réalisée entre $1300-1350\text{ cm}^{-1}$.

La carte ACP représentée ci-dessous (figure 22) a été effectuée sur deux zones en même temps, la zone $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ pour différencier les deux états physiologiques (nourries et à jeun) et sur $1300-1350\text{ cm}^{-1}$ pour séparer le groupe du sang total de celui du plasma.

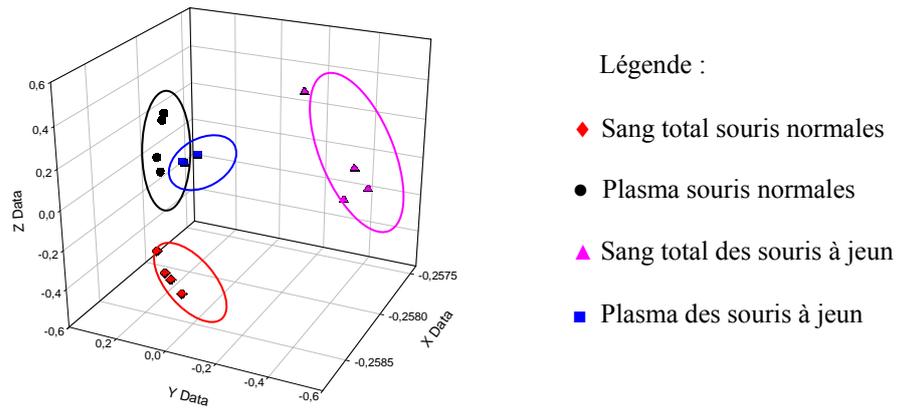


Figure 22 : Carte ACP du sang et plasma de souris nourries et à jeun, carte réalisée sur la région $1300-1350\text{ cm}^{-1}$ et $1600-1700\text{ cm}^{-1}$.

On observe 4 groupes bien disjoints. La méthode de spectroscopie IR pour des mesures déportées permet donc d'obtenir une information globale du fluide biologique analysé à partir d'une très petite quantité de matériel.

Suite à ce résultat encourageant, nous avons donc choisi d'étudier l'impact de cette méthode d'analyse sur un plus grand nombre d'échantillons possédant des caractéristiques biocliniques plus hétérogènes.

4.4. Etude de pathologies hépatiques

Le diagnostic médical met en jeu des dosages biologiques qui sont réalisés sur le sérum, chacun dans le but de déterminer la quantité d'un élément précis, qu'il s'agisse de glucides, lipides, protéines ou d'activités enzymatiques. La spectroscopie infrarouge offre la possibilité d'obtenir en parallèle une information globale sur le sérum, donnant ainsi accès à un véritable profil métabolique. Nous avons voulu tester la capacité de la spectroscopie infrarouge à discriminer, au niveau du sérum, différents états pathologiques hépatiques qui sont associés à des perturbations métaboliques du sérum. L'étude s'est portée sur trois maladies provenant d'un dysfonctionnement du foie : la cirrhose alcoolique, l'hémochromatose génétique et l'hépatosidérose dysmétabolique.

4.4.1. Préparation des échantillons

Les échantillons analysés ont été obtenus dans le cadre d'un protocole de recherche clinique approuvé par le CCPPRB de Rennes. Tous les sujets ont été informés du protocole et ont donné leur consentement pour la réalisation de l'étude.

Les échantillons ont été prélevés sur des sujets de 18 à 70 ans en utilisant un mode de prélèvement identique. Cinq groupes ont été analysés :

- un groupe contrôle constitué de volontaires en bonne santé, tous d'origine caucasienne, exempt de maladies chroniques et avec un indice de masse corporelle inférieur à 27 Kg/m² (prélèvement effectué au centre d'examen de Rennes). Ce groupe est nommé le groupe des témoins.

- quatre groupes de patients malades dont les échantillons ont été prélevés au service des maladies du foie par le Pr. Pierre Brissot et le Dr. Caroline Lelan :

- un groupe de patients atteints d'hémochromatose génétique présentant à l'état homozygote, la mutation C282Y du gène HFE avec une surcharge en fer caractérisée par une élévation de la saturation de la transferrine et de la ferritine dans le sérum ainsi qu'une concentration du fer élevée dans le foie (> à 36 µmol/g) [53]. Ils ont tous été étudiés avant le commencement de leur traitement pour diminuer leur taux de fer. Ces patients sont nommés hémochromatosiques saturées (hém. sat.).

- un groupe incluant des patients hémochromatosiques ayant été traité par phlébotomie afin de diminuer le taux de fer. Ils ont été présentés avec une saturation de la transferrine inférieure à 45% et une concentration en ferritine inférieure à 100µg/L, groupe nommé hémochromatosiques désaturés (hém. désat.) [53].

- un groupe composé de patients atteints d'une cirrhose alcoolique jugée grave d'après la classification de Child (stade B et C, C étant le plus grave).

- un groupe incluant les patients hépatosidérosiques dysmétaboliques, présentant un excès de fer dans le foie non liée à la mutation C282Y du gène HFE et caractérisé par une augmentation de la ferritine, une augmentation de la concentration du fer (> 36 µmol/g) et une résistance à l'insuline. Ce groupe est défini par un ou plusieurs de ces troubles métaboliques : indice de masse corporelle >25, métabolisme du glucose et des lipides anormal ou hypertension artérielle.

Les principales constatations biocliniques ont été réalisées dans le laboratoire de biochimie du CHR de Rennes, sur des échantillons frais et sont rassemblées dans le Tableau 3.

	TÉMOINS n = 238	HEMO SAT n=30	P ^A	HEMO DESAT n=42	P ^A	HEPATO n=81	P ^A	CIRR n = 60	P ^A
Age	50 ±12	46 ± 11	NS	49± 10	NS	55± 11.1	0.002	55 ±9	0.007
Albumine (g/l)	45.7± 4.6	41.6 ± 6.5	<0.001	41.6 ± 3.7	<0.001	43.4 ± 3.4	<0.001	30.2 ± 6.2	<0.001
Transferrine (g/l)	2.4±0.4	1.9±0.2	<0.001	2.2±0.3	0.004	2.4±0.4	NS	1.9±0.8	<0.001
Gamma globulines (g/l)	8.6±1.9	7.9±2.2	NS	9±2.5	NS	8.4±1.8	NS	19.2±8.1	<0.001
Glycémie (mmol/l)	5 ± 0.6	5.5 ± 0.6	0.001	5.4 ± 0.9	0.018	6.1 ± 1.6	<0.001	6.6 ± 3.1	<0.001
Cholestérol (mmol/l)	5.8 ± 1	5.3 ± 1.3	0.018	5.4 ± 0.9	<0.001	5.5 ± 1.2	0.047	4.1 ± 1.3	<0.001
Triglycerides (mmol/l)	1. ± 0.5	1.3 ± 0.6	0.012	1.1 ± 0.6	NS	1.6 ± 0.9	<0.001	1.6 ± 0.9	NS
AST (IU/l)	24±7	31 ±16	0.008	24.5 ± 9	NS	33 ± 16	<0.001	61 ± 34	<0.001
ALT (IU/l)	29 ± 14	45 ± 29	0.001	25 ± 11	0.045	46±25	<0.001	36.1 ± 26	NS
GGT (IU/l)	31±29	32±21	NS	33±34	NS	81±97	0.001	129±126	<0.001
ALK P (IU/l)	137±42	146±37	NS	134±40	NS	136±49	NS	309±114	<0.001
Serum iron (µM)	19.2 ± 5.6	35.6 ± 6.6	<0.001	20.1 ± 8.8	NS	23 ± 7.3	<0.001	17.7 ± 10.1	0.033

Transferrine saturation	32.5 ± 10.5	77.1 ± 14.5	<0.001	36.5 ± 16.8	NS	39.9 ± 15.9	<0.001	44.8 ± 30.8	NS
Ferritine (µg/l)	185 ± 161	1144 ± 1355	<0.001	35 ± 71	<0.001	689 ± 274	<0.001	410 ± 535	NS
US-CRP (mg/l)	2 ± 4.2	2.1 ± 2.7	NS	3.7 ± 10	0.026	2.3 ± 2.5	<0.001	16.3 ± 19.5	<0.001

Tableau 3 : Constatations biocliniques dans les cinq groupes de sujets étudiés. Les différences statistiques significatives (Test de Mann et Withney, significativité $p < 0,05$) entre chaque groupe pathologique et le groupe témoin sont indiqués. Hémato sat= hémochromatosique saturée; hémato désat = hémochromatosique désaturée; hépatosid= hépatosidérosique dysmétabolique; cirr = cirrhose alcoolique. ALT = Alanine amino transférase. AST = Aspartate amino transférase. US CRP = Ultrasensitive C Reactive Protein. P^A = comparaison avec le groupe témoin. NS = non significatif.

Tous les résultats sont en accord avec ceux reportés dans la littérature et sont caractéristiques des différents groupes de patients.

- Les patients atteints d'hémochromatose génétique sont caractérisés par une augmentation du fer comparé aux volontaires en bonne santé. De plus, ils présentent i) une diminution de la concentration de l'albumine, de la transferrine, des α_2 et β -globulines et du cholestérol et ii) une légère augmentation de la glycémie et des triglycérides,
- Les hémochromatosiques désaturés présentent une diminution de la concentration de l'albumine, de la transferrine et des β -globulines. La glycémie reste élevée alors que l'AST est diminuée en comparaison au groupe témoin;
- Dans le groupe des hépatosidérosiques dysmétaboliques, un grand nombre de marqueurs métaboliques tels que les protéines, glucides, lipides sont significativement différents de ceux du groupe témoin. Cependant, l'intensité des altérations reste faible.
- Le groupe des cirrhotiques alcooliques présente les plus importants troubles métaboliques.

4.4.2. Protocole expérimental des mesures

Les spectres ont été enregistrés sur sérum pur, avec des dépôts de 10 µl sur la partie effilée de la fibre. Deux campagnes de mesures ont été effectuées, avec un an d'intervalle, à partir des mêmes sérums de patients, conservés à -80°C. A chaque campagne de mesure, entre 350 et 450 spectres ont été enregistrés. Le Tableau 4 donne la répartition des effectifs dans chacun des groupes.

	Témoins	Cirr.	Hsd	Hémato. sat.	Hémato. désat.
1 ^{ère} série	238	61	81	30	42
2 ^{ème} série	144	58	65	29	37

Tableau 4 : Répartition des effectifs dans chacun des groupes pour les deux campagnes de mesures

En milieu liquide, le paramètre de la longueur de contact fibre/échantillon est difficile à contrôler. En effet, même si on dépose toujours la même quantité de liquide à analyser, le contact fibre/échantillon n'est jamais strictement le même. Ainsi il existe des variations d'absorbance liées aux conditions expérimentales et non à une variation de concentration d'une ou plusieurs éléments contenus dans le

liquide analysé. Ceci peut donc entraîner des erreurs dans l'interprétation des spectres. L'utilisation de l'ACP et de la PLS permet de s'affranchir de ce problème.

4.4.3. Résultats avec la méthode ACP

Dans un premier temps, l'analyse ACP a été réalisée sur la totalité du spectre, aucun résultat intéressant n'a pu être dégagé des cartes obtenues. Donc dans un second temps, le spectre a été fractionné en bandes de 50 à 30 cm^{-1} comprenant ainsi seulement une à deux bandes d'absorption principales. Suivant la maladie étudiée, l'ACP a été réalisée sur des régions du spectre différentes, zones étant jugées les plus pertinentes en terme de séparation des groupes.

4.4.3.1. Cirrhose alcoolique

Lors d'une cirrhose, un des effets est la diminution de la synthèse protéique, comme illustré par l'albumine dans le Tableau 3. L'ACP a été réalisée sur la zone 1308-1257 cm^{-1} , zone correspondant à la bande amide III (déformation des NH et CN dans les protéines) [47].

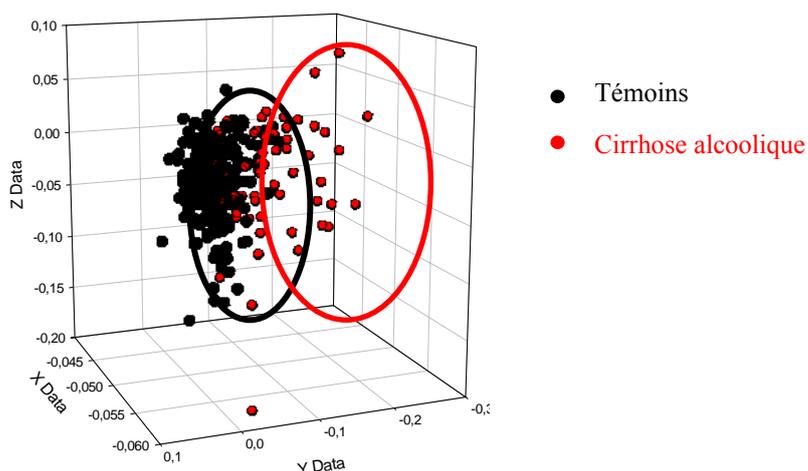


Figure 23 : Carte ACP de sérums humains sains et cirrhotiques. Région : 1308-1257 cm^{-1}

On observe une séparation des deux populations avec tout de même un recouvrement. Le groupe témoins est plus homogène que celui des cirrhotiques, cela pouvant être expliqué par des niveaux variable de la maladie.

4.4.3.2. Hémochromatose saturée et hépatosidérose dysmétabolique

Dans le cas de l'hémochromatose, la région analysée, pour le classement des hémochromatosiques saturés face aux témoins, donnant le meilleur résultat sur une carte ACP est la région 1428-1468 cm^{-1} . Cette zone est attribuée à l'absorption de la bande des lipides (cisaillement des CH_2).

Pour l'hépatosidérose dysmétabolique, l'analyse ACP a été effectuée sur une région correspondant aux absorptions des chaînes lipidiques (élongation CH_3 et CH_2), entre 2924 et 2957 cm^{-1} car cette maladie s'accompagne souvent d'une hyperlipidémie.

Comme on peut le voir sur la Figure 24, les hémo. sat. face aux témoins et les hépato. face aux témoins ne se séparent pas distinctement, en effet il existe une importante zone de recouvrement entre les deux populations. Ce recouvrement peut être expliqué par le fait que les anomalies liées à l'hémochromatose génétique qui incluent notamment une élevation du fer sérique et la saturation de la transferrine et de la ferritine ne permettent pas de discriminer les patients de façon fiable. En ce qui concerne, les patients porteurs d'hépatosidérose dysmétabolique, malgré une légère baisse de l'albumine et une élevation de la glycémie, l'ACP ne permet pas de différencier les deux groupes. Cette constatation montre les limites de l'ACP.

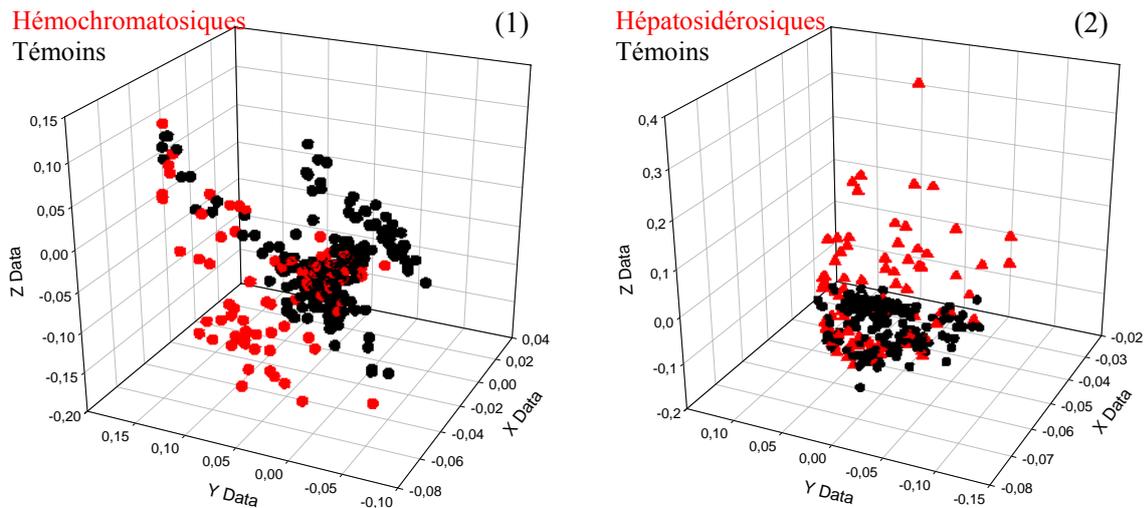


Figure 24 : Cartes ACP de patients atteints d'hémochromatose (1) ou atteints d'hépatosidérose dysmétabolique (2), sur la région 1428-1468 cm^{-1} et 2924-2957 cm^{-1} respectivement.

4.4.4. La méthode PLS

Le but est de déterminer une règle de décision permettant de classer les différents individus dans leur classe d'appartenance. Pour cela, une base d'apprentissage constituée des 3/5 des individus de chaque groupe est crée. Les 2/5 restants étant utilisés pour tester la fiabilité de la règle de décision.

4.4.4.1. Résultats avec le groupe témoin et les quatre pathologies

Dans un premier temps, les différentes pathologies et le groupe témoin ont été mélangés ensemble pour créer la règle de décision. Le résultat obtenu est présenté sous forme d'une matrice de confusion où les données sont exprimées en pourcentage et sont une moyenne de 20 matrices de confusion. Les matrices de confusion des deux campagnes de mesures sont représentées dans le Tableau 5.

(1)

Prédiction \ Origine	Hémo désaturés	Hémo saturés	Cirr.	Hépatosid.	Témoins
Hémo désaturés	30	15	05	20	30
Hémo saturés	25	25	0	15	35
Cirrhotiques	10	0	75	05	10
Hsd	10	05	05	50	30
Témoins	15	05	02	03	75

(2)

Prédiction \ Origine	Hémo désaturés	Hémo saturés	Cirr.	Hépatosid.	Témoins
Hémo désaturés	50	10	10	0	30
Hémo saturés	30	20	10	10	30
Cirrhotiques	0	05	70	10	15
Hsd	05	0	0	75	20
Témoins	10	05	05	05	75

Tableau 5 : Matrice de confusion de la première campagne de mesure (1) et de la deuxième campagne de mesure (2) donné en pourcentage. Hémo saturés= hémochromatosique saturée; hémo désaturés = hémochromatosique désaturée; hsd= hépatosidérosique dysmétabolique; cirr = cirrhose alcoolique. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

On constate que le groupe des témoins est le mieux classé car très certainement le plus homogène et le plus différent de tous les autres, en terme de signature IR. Les cirrhotiques sont, eux aussi, bien classés à 70-75%, résultat concordant avec celui obtenu avec la méthode ACP, où les cirrhotiques et les témoins se différenciaient des autres groupes.

Pour les hémochromatosiques saturés, le pourcentage de bien classé est faible (20-25 %), beaucoup se retrouvent classés dans le groupe des hémochromatosiques désaturés.

Pour les hémochromatosiques désaturés, les principales erreurs proviennent de deux classes : les témoins et les hémochromatosiques saturés. Ces erreurs sont compréhensibles puisque ces patients ne possèdent plus d'anomalies liées au fer après leur traitement et se rapprochent théoriquement plus des témoins, d'où le classement au sein du groupe des témoins. Cependant, on ne peut exclure que malgré le traitement il reste des marques spectrales liées à leur pathologie.

Pour les hépatosidérosiques, on arrive à une distinction de leur groupe vis-à-vis des autres. Lors de la deuxième campagne les résultats de biens classés sont supérieurs à ceux de la première campagne.

Afin de tester la reproductibilité de nos résultats, le mélange des données récoltées lors des deux campagnes de mesures a été effectué. Le Tableau 6 représente la matrice de confusion obtenue.

Prédiction Origine	Hémo désaturés	Hémo saturés	Cirr.	Hsd	Témoins
Hémo désaturés	20	20	05	15	40
Hémo saturés	20	20	05	25	30
Cirrhotiques	05	05	65	10	15
Hsd	05	0	10	60	30
Témoins	05	05	05	15	75

Tableau 6 : Matrice de confusion obtenue avec les données des deux campagnes de mesure, valeurs données en pourcentage. Hémo saturés= hémochromatosique saturée; hémo désaturés = hémochromatosique désaturée; hsd= hépatosidérosique dysmétabolique; cirr = cirrhose alcoolique. Résultats exprimés en pourcentage.

Le mélange des données acquises avec deux fibres optiques différentes, n’entraîne pas une élévation sensible du taux d’erreurs.

Hormis les hémochromatosiques, les autres individus sont classés correctement avec un taux compris entre 50 et 75 %. Ce résultat est encourageant mais il convient de se demander si le fait de créer la règle de décision avec plusieurs pathologies n’entraîne pas une aide à la discrimination des pathologies vis-à-vis des témoins. C’est pourquoi dans un second temps, l’analyse PLS a été effectuée dans le cas d’une étude binaire, c’est-à-dire le groupe des témoins et une seule pathologie à la fois, par exemple.

4.4.4.2. Résultats dans le cas d’une étude binaire

Premièrement, une base d’apprentissage a été créée avec le groupe d’individus sains et un groupe contenant tous les autres malades, toutes maladies confondues. Le but étant alors de différencier un témoin d’un individu malade. Ce premier diagnostic devrait ensuite être affiné par des méthodes plus traditionnelles, comme un dosage sanguin par exemple.

Le résultat obtenu est donné dans le Tableau 7, la matrice a été obtenue pour un seuil de décision de 0,5, la sensibilité et la spécificité de la méthode sont de 75% pour ce cas.

origine	prédiction	
	Malades	Témoins
Malades	75	25
Témoins	25	75

Tableau 7 : Matrice de confusion formée d’un groupe comportant tous les malades et un groupe constitué par les témoins, résultats exprimés en pourcentage.

Les erreurs proviennent principalement des hémochromatosiques, on peut en conclure qu’en ce qui concerne leur signature IR, elle doit être plus proche de celle des témoins que des cirrhotiques ou que des hépatosidérosiques.

Dans les matrices de confusion décrites précédemment, le résultat est donné avec un seuil de décision placé à 0,5; la classe de prédiction est déterminée lorsque la probabilité est supérieure à 0,5. Or il est

d'usage de faire varier ce seuil afin d'obtenir le meilleur rapport sensibilité/spécificité en utilisant les courbes ROC. Le principe de ces courbes est défini page 110.

4.4.5. Les courbes ROC

La courbe ROC pour l'étude du groupe des témoins contre les quatre autres groupes de malades, est présentée Figure 25. Chaque courbe représente la moyenne sur 5 calculs.

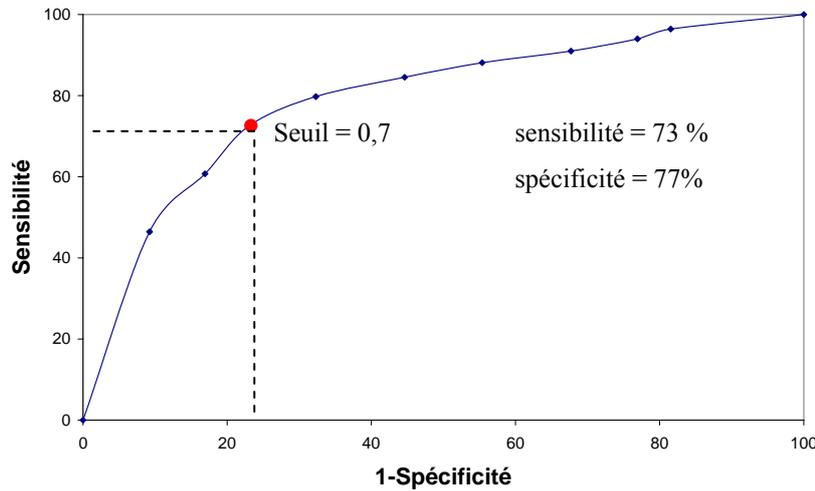


Figure 25 : Courbe ROC du groupe des témoins contre tous les malades.

Ce résultat est plus complet que la simple lecture des matrices de confusion car on obtient une courbe associant les valeurs de sensibilité et de spécificité pour chaque valeur du seuil de décision. Le calcul de l'indice de Youden, permet de déterminer le seuil de décision pour lequel le couple sensibilité/spécificité donne la meilleure discrimination entre les deux groupes. Dans ce cas de figure pour discriminer au mieux un malade, toutes maladies confondues (cirrhose, hémochromatose et hépatosidérose), par rapport à une personne contrôlée en bonne santé, la valeur seuil de décision est égale à 0,7. C'est-à-dire que la probabilité à partir de laquelle on peut émettre le diagnostic qu'un patient est malade, en ayant le moins d'erreurs, est égale à 0,7. En utilisant ce nouveau seuil de décision, on obtient une nouvelle matrice de confusion avec une amélioration du pourcentage d'individus bien classés (Tableau 8).

		prédiction	
		Malades	Témoins
origine	Malades	87	13
	Témoins	10	90

Tableau 8 : Matrice de confusion formée d'un groupe comportant tous les malades et un groupe constitué par les témoins avec pour seuil de décision 0,7. Les résultats sont exprimés en pourcentage.

Cette méthode a aussi été appliquée pour étudier chaque maladie face à un autre groupe, témoins ou malades. Les courbes ROC présentées ci-dessous représentent le cas de l'étude d'une maladie face aux autres groupes (sains ou malades) et est la moyenne effectuée sur 5 courbes.

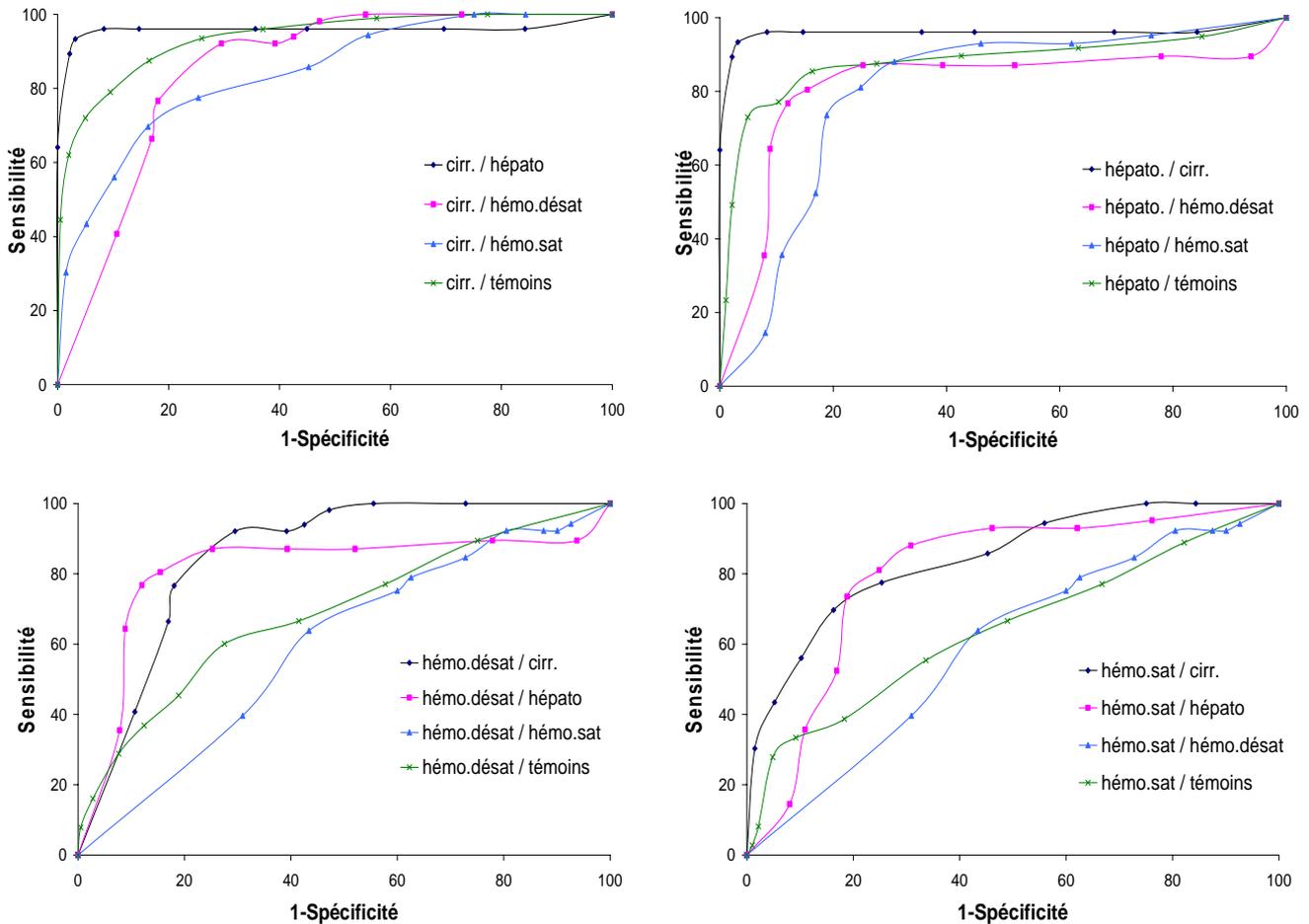


Figure 26 : Comparaison des courbes ROC des cirrhotiques, hépatosidérosiques, hémochromatosiques désaturés et saturés. Hém sat= hémochromatosique saturée; hém désat = hémochromatosique désaturée; hépatos = hépatosidérosique dysmétabolique; cirr = cirrhose alcoolique.

Le tableau suivant indique les différents indices déterminés à partir de ces courbes ROC.

	Youden	Seuil	Sens	Spéc	VPP	VPN
Hém désat/témoins	32,5	0,6	60,1	72,5	33,3	86,0
Hém sat/témoins	21,7	0,6	55,4	66,4	27,3	89,1
Cirr/témoins	69,5	0,4	79	90,5	78,5	92,5
Hépatos/témoins	69,1	0,5	85,4	84	77,4	92

Tableau 9 : Comparaison de l'indice de Youden, de la valeur du seuil de décision et de la sensibilité, spécificité, valeur prédictive positive, valeur prédictive négative pour cette valeur de seuil.

Dans la littérature, les courbes ROC sont souvent accompagnées de l'AUROC. Nos résultats, présentés dans le Tableau 10, varient entre 0,60 et 0,96.

	cirr. / hépato.	cirr. / hémo.désat	cirr. / hémo.sat	cirr. / témoins
AUROC	0,96 (\pm 0,02)	0,85 (\pm 0,04)	0,84 (\pm 0,04)	0,95 (\pm 0,02)
	hépato. /cirr.	hépato / hémo.désat	hépato / hémo.sat	hépato / témoins
AUROC	0,96 (\pm 0,02)	0,80 (\pm 0,04)	0,80 (\pm 0,04)	0,88 (\pm 0,02)
	hémo.désat / cirr.	hémo.désat / hépato	hémo.désat / hémo.sat	hémo.désat / témoins
AUROC	0,96 (\pm 0,04)	0,80 (\pm 0,04)	0,60 (\pm 0,05)	0,69 (\pm 0,04)
	hémo.sat / cirr.	hémo.sat / hépato	hémo.sat / hémo.désat	hémo.sat / témoins
AUROC	0,84 (\pm 0,04)	0,80 (\pm 0,04)	0,60 (\pm 0,05)	0,65 (\pm 0,04)

Tableau 10 : Comparaison des AUROC entre les différents cas de figures étudiés.

Grâce aux courbes ROC et aux valeurs des AUROC, on constate que certaines maladies, telles que la cirrhose alcoolique et l'hépatosidérose dysmétabolique, ont des signatures IR bien spécifiques comparées aux autres groupes.

On peut en conclure que les courbes ROC couplés à la méthode PLS sont des outils très riches pour discriminer rapidement certaines pathologies hépatiques. Cependant, on a pu constater que pour l'hémochromatose, la discrimination est moins bonne; par exemple, se servir de cette méthode pour déterminer si le traitement des hémochromatosiques saturées a été efficace serait inappropriée.

Par ailleurs, on a voulu tester si le sexe des patients pouvait avoir une influence sur la classification. Le test a été effectué sur le groupe des témoins. Par la méthode PLS, on a obtenu une matrice de confusion prouvant qu'il n'y a pas de distinction suivant le sexe. Ce résultat est renforcé par la valeur de l'AUROC qui est égale à 0,6.

Les spectres IR obtenus par la fibre optique, ont été traités par ACP en se focalisant sur les zones du spectre les plus riches en informations biologiques. Cette méthode d'analyse s'est révélée un peu faible pour tirer pleinement partie des données spectrales. Il a alors été décidé de recourir à une autre méthode statistique, la régression logistique du type PLS. Cette méthode permet d'étudier en même temps l'intégralité du spectre, après retrait des zones de saturation de notre fibre. Les premiers résultats sont très encourageants, indiquant une discrimination de l'ordre de 75-80 % pour certaines pathologies (la cirrhose alcoolique et l'hépatosidérose dysmétabolique). Les courbes ROC et le calcul de l'AUROC ont permis de mettre en valeur les résultats obtenus en utilisant la méthode PLS.

5. Suivi d'un processus industriel

5.1. Contexte

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'ICAM de Nantes (Institut Catholique d'Arts et Métiers). Il s'agit de déterminer le temps de cuisson d'une résine en suivant les réactions chimiques se produisant dans la résine grâce à notre fibre optique. Le contrôle de la polymérisation d'une résine pendant sa cuisson peut permettre des économies d'énergies importantes à l'échelle industrielle. Les techniques les plus couramment utilisées nécessitent la collecte d'échantillons, dès lors des mesures in-situ s'avèrent impossibles. La solution proposée est d'utiliser une fibre optique évitant ainsi d'avoir à collecter des échantillons, en intégrant directement la fibre dans le moule.

Les résultats présentés ci-dessus, ont montré l'efficacité du verre TAS pour des mesures déportées dans le mIR. Pour cette étude, le matériau a besoin de pouvoir suivre la réaction de la température ambiante jusqu'à environ 200°C. Le verre TAS ne correspond plus à cette nouvelle condition, sa température de transition vitreuse est trop basse ($T_g=137^\circ\text{C}$). Donc pour cette étude, une nouvelle composition de verres a été choisie. On s'est intéressé aux verres appartenant au système Ge-Ga-Sb-Se, plus précisément au $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{Se}_{60}$, ses principales caractéristiques et son mode de préparation ont été décrits au chapitre I.

Afin d'être dans les conditions proches de celles demandées par l'industriel, une résine époxyde thermodurcissable a été choisie, la réticulation de cette résine se situe vers une température proche de 180°C. La formule chimique de cette résine est représentée Figure 27.

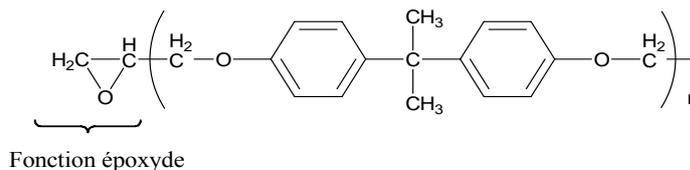


Figure 27 : Formule chimique d'une résine époxyde

5.2. Protocole expérimental

La fibre optique en verre 2S2G-Se est installée dans un moule en laiton et le tout est préchauffé à 180°C. Le spectre de référence de la fibre à l'air est alors enregistré. Une fois, cette température atteinte et la référence collectée, la résine est mise en contact avec la fibre. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 5 minutes pendant la cuisson de cette résine.

Pour cette application, la fibre doit être considérée comme un consommable, car la résine étant thermodurcissable, en fin de réaction la fibre reste bloquée dedans.

5.3. Résultats et discussion

La Figure 28 présente les spectres obtenus après différents temps de cuisson, soustrait au spectre de référence. Les spectres ont tous été normalisés dans la région $1500-2280\text{ cm}^{-1}$, région ne présentant pas de bandes d'absorption. On observe un changement évident de la signature IR de la résine dans la région $970-1130\text{ cm}^{-1}$.

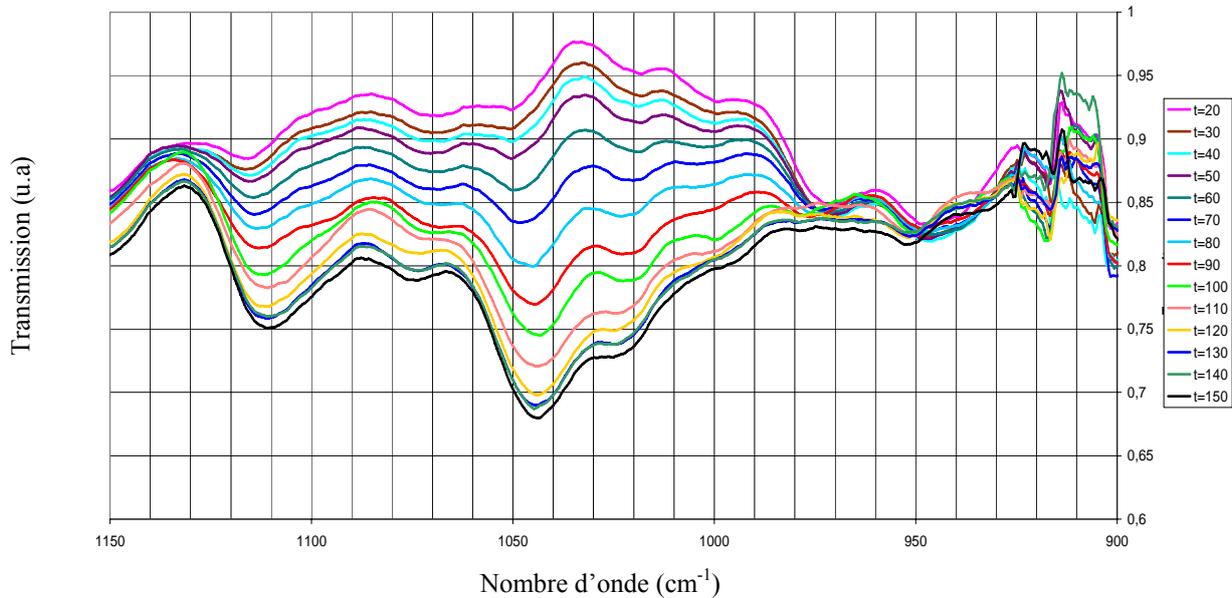


Figure 28 : Evolution de la transmission de la résine en fonction du temps de cuisson.

Pour extraire l'information pertinente de ces spectres, deux méthodes d'analyse ont été mises en oeuvre. Premièrement, la Figure 29 montre l'intégration des bandes d'absorption obtenue sur la région du spectre $970-1130\text{ cm}^{-1}$ au cours du temps du cuisson.

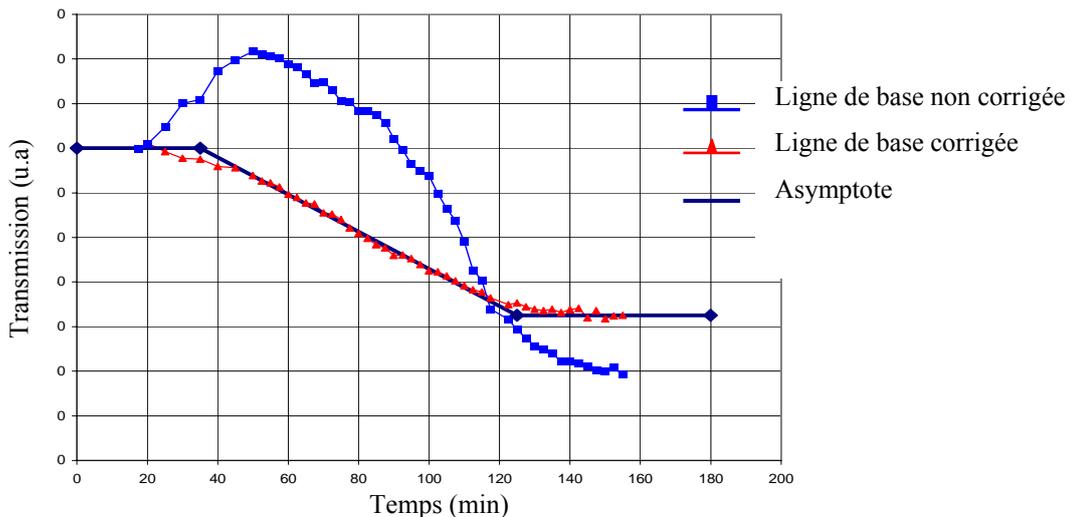


Figure 29 : Variation de la transmission en fonction du temps de cuisson.

Seule la courbe obtenue avec la ligne de base corrigée montre un comportement pertinent, présentant trois domaines distincts. Le premier domaine, qui dure jusqu'à environ 40 min de cuisson, présente une transmission constante. On peut en conclure que la réaction de polymérisation de la résine n'a pas encore débuté. Le deuxième s'étend de 40 à 120 min, dans cette région la transmission diminue nettement, ce qui signifie que la bande d'absorption suivie augmente. Enfin, après 120 min de cuisson, la transmission atteint un nouveau palier, montrant ainsi que la réaction chimique est finie.

L'ACP a ensuite été réalisée sur la même région spectrale, c'est-à-dire entre 970 et 1130 cm^{-1} . La carte obtenue est donnée Figure 30. A chaque point est associé un spectre enregistré à un temps de cuisson.

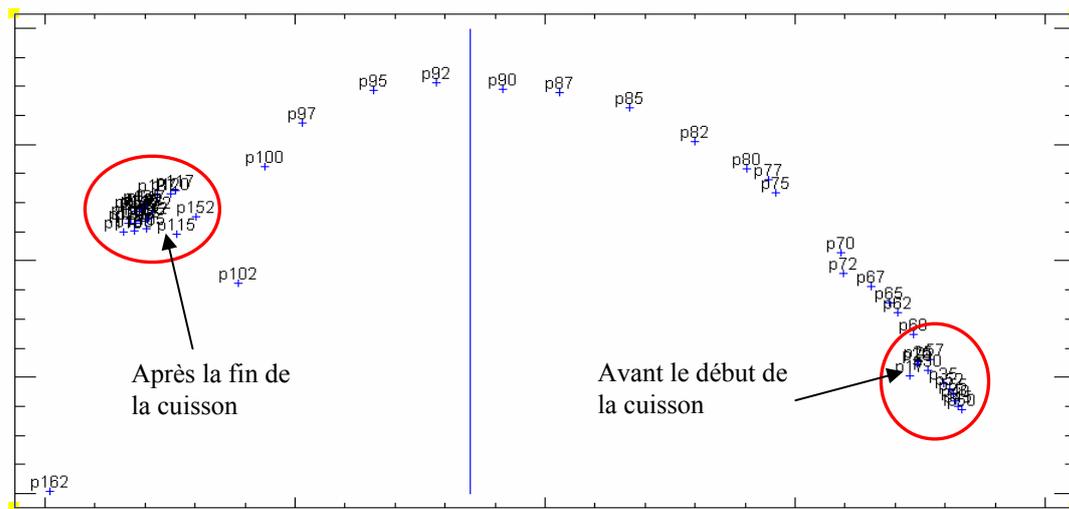


Figure 30 : Carte ACP réalisée sur la région 970-1130 cm^{-1} . L'indice annoté correspond au temps de cuisson.

Les premiers points, représentant le début des enregistrements, sont bien regroupés. Ce large recouvrement montre que les spectres sont similaires et donc que la réaction chimique n'a pas démarré. Le premier spectre qui se dégage de ce groupe est nommé p60, ce qui indique que la première modification structurale de la résine apparaît pour un temps de cuisson de 60 min. Ensuite, de 60 à 100 min, les points sont répartis le long d'une parabole. Puis, on arrive à un autre groupement de points dû à un arrêt de l'évolution de la résine.

Cette carte ACP est en accord avec l'analyse effectuée sur l'intensité des bandes d'absorption. Avec les deux stratégies, trois zones sont mises en évidence, attribuées chacune d'elles à la période d'avant, pendant et d'après cuisson. Le domaine de la cuisson de la résine est plus large avec la méthode d'intégration des intensités (de 40 à 120 min) par rapport à celui obtenu avec la carte ACP (de 60 à 100 min).

6. Conclusion

Ce travail, par essence pluridisciplinaire, va de la conception du capteur optique aux diverses applications potentielles.

Les verres TAS et 2S2G-Se ont été mis en forme de fibre optique afin de collecter des spectres infrarouges.

Deux principales méthodes statistiques ont été testées : l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et la Partial Least Squares (PLS). Ce sont deux méthodes non supervisées et rapides ne nécessitant pas l'attribution des bandes d'absorption pour la mise en évidence de différence spectrale, invisible à l'œil. Différentes applications nous ont permis de juger les performances de notre capteur telles que la détection de maladies ou de germes pathogènes ou encore pour le suivi d'une réaction chimique.

La sensibilité de la fibre optique TAS, nous a permis de mettre en évidence la modification biochimique survenant lors du processus de différenciation cellulaire, aussi bien sur des cellules vivantes que congelées.

Cette technique possède un potentiel intéressant pour des applications en médecine. Il est en effet possible de détecter des variations spectrales liées à des modifications du métabolisme des sucres, protéines, lipides dans le foie. Cette étude a été effectuée pour la différenciation de deux états physiologiques (nourri/à jeun) et de plusieurs états pathologiques. Le résultat le plus riche concerne la potentialité de différencier les patients atteints de cirrhose ou d'hépatosidérose dysmétabolique face à un groupe de patients témoins. Il s'agit d'un résultat très encourageant en vue de proposer une méthode de détection d'un état pathologique rapide, basé sur l'analyse des fluides biologiques.

Il a aussi été possible de détecter des agents pathogènes, tels que la listéria, la salmonelle et le staphylocoque doré, dans des matrices alimentaires après une incubation de 18 heures des germes. Là aussi du travail reste à faire pour abaisser la durée du test en démontrant la pertinence de la méthode pour des temps d'incubation deux fois moins long. Pour intéresser les laboratoires d'analyse, l'idéal serait d'obtenir un résultat en fin de journée pour un échantillon reçu le matin.

Enfin, il a été montré la possibilité de suivre in situ l'évolution d'une résine thermodurcissable lors de sa cuisson. La détection de la fin de sa cuisson permettra ainsi de réaliser des économies d'énergies.

Références

- [1] N.Gougeon, R.El Abdi, M.Poulain, *JNCS*, 316, (2003), 125-130.
- [2] J.Lucas, Extrait des annales des télécommunications; Tome 41, N°1-2, (1986)
- [3] K.Michel, « *Capteur optique à fibre infrarouge dédié à la détection et à l'analyse de la pollution de l'eau* », Thèse de l'université de Rennes1, (2003).
- [4] S.Hocdé, « *Fibres optique en verre infrarouge, applications en chimie et biologie* », Thèse de l'université de Rennes1, (2000).
- [5] J.Keirsse, « *Spectroscopie infrarouge déportée : mise au point d'un biocapteur* », Thèse de l'université de Rennes1, (2003).
- [6] F.L.Dickert, S.K.Schreiner, G.R.Mages, H.Kimmel, *Anal. Chem.*, 61, (1989), 2306-2309
- [7] U. bindig, M.Meinke, I.Gersonde, O.Spector, I.Vasserùan, A.Katzir, G.Muller, *Sensors and actuators B*, 74, (2001), 37-46
- [8] T.Beyer, P.Hahn, S.Hartwig, W.Konz, S.Scharring, A.Katzir, H.Steiner, M.Jakusch, M.Kraft, B.Mizaikoff, *Sensors and Actuators B*, 90, (2003), 319-323
- [9] B. Mizaikoff, R. Göbel, R. Krska, K. Taga, R. Kellner, M. Tacke and A. Katzir, *Sensors and Actuators B*, 29 (3), (1995), 58-63.
- [10] J.S.Sanghera, F.H.Kung, P.C.Pureza, V.Q.Nguyen, R.E.Miklos, I.D.Aggarwal, *Applied Optics*, 33, N°27, (1994), 6315-6322
- [11] J.S.Sanghera, I.D.Aggarwal, *JNCS*, 256&257, (1999), 6-16
- [12] I.D.Aggarwal, J.S.Sanghera, *J.of Opto. and Adv. Mat.*, 4, (2002), 665-678
- [13] S.Hocdé, C.Boussard, G.Fonteneau, J.Lucas, *Solid States Sciences*, 3, (2001), 279-284
- [14] X.H.Zhang, H.Ma, J.Lucas, *Opt. Mat.*, 25, (2004), 85-89
- [15] F. Smektala, « *Fibres optiques infrarouges en verres d'halogénures* », Thèse de l'Université de Rennes1, 1992.
- [16] S.Hocdé, C.Boussard, G.Fonteneau, D.Lecoq, H.L.Ma, J.Lucas, *JNCS*, 274, (2000), 17-22.
- [17] M.Katz, A.Katzir, I.schnitzer, A.Bornstein, *Appl. Optics*, 33 (25), (1994), 5888-5894.
- [18] P.W.France, M.G.Dexhage, J.M.Parker, M.W.Moore, S.Carter, J.V.Wright, Ed. Blackie, Glasgow and London (1990)
- [19] C. T. Moynihan, P. B. Macedo, M. S. Maklad, R. K. Mohr, R. E. Howard, *JNCS*, 117, (1975), 369-385
- [20] P.Dupont, « *Mesures sur fibres optiques* », Techniques de l'ingénieur, R 1 177
- [21] P. Ferdinand. « *Capteurs à fibres optiques et réseaux associés* ». Ed. Tec et Doc.
- [22] J. P. Pérez, R. Carles, R. Fleckinger, *Electromagnétisme*, 2^{ème} Ed. Masson, (1996).
- [23] A. R. Hilton, *Proc SPIE Infrared Fiber Optics III*, vol.1591, p.34-42, (1991).
- [24] J. R. Mirabella, M. Francis, *Appl Spectrosc Rev*, 21 (1&2), 45-178 (1985).
- [25] N. J. Harrick, *Internal Reflectio Spectroscopy*, Ed. Wiley & Sons, chap.1, (1967).

- [26] F. de Formel, *Les ondes évanescentes en optique et en optoélectronique*, Ed. Eyrolles et CNET-ENST, (1998).
- [27] M. Jackson, H.H. Mantsch “Infrared Spectroscopy of Biomolecules”, Mantch H.H., D. Chapman eds., New York, Wiley-Liss (1996), 311-340.
- [28] D.Naumann, “*Infrared Spectroscopy in Microbiology*” (Encyclopedia of analytical Chemistry) R.A. Meyers (Ed.), Chichester, Wiley & Sons Ltd. (2000), 102-131.
- [29] J.Keirsse, B.Bureau, C.Boussard, P.Leroyer, M.Roport, V.Dupont, M.L.Anne, C.Ribault, O.Sire, O.Loréal, J.L.Adam, *Proc. SPIE “Photonic Europe”*, vol 5459 Optical Sensing (2004) 61-68.
- [30] P.Lucas, M.A.Solis, D.LeCoq, C.Juncker, M.R.Riley, J.Collier, D.E.Boeseweter, C.Boussard, B.Bureau, *Sensors and actuators B*, 119, (2006), 355-362.
- [31] I.Ora, L.Bondesson, C.Johnson, J.Ljungberg, I.Porn-Ares, S.Garwicz, S.Pahlman, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 277, (2000), 179-185.
- [32] P.Lucas, M.R.Riley, C.Boussard, B.Bureau, *Analytical Biochemistry*, 351, (2006), 1-10.
- [33] D.Bertrand, D.Dufour, « *La spectroscopie et ses applications analytiques* », Ed. Tec etDoc, Paris, (2000), 31-74.
- [34] F.Rouessac, A.Rouessac, « *Analyse chimique : méthodes et techniques instrumentales modernes* », Durod, (1998), 147-171.
- [35] H.Wold, « *Estimation of principal components and related models by iterative least squares* », Ed. Multivariate Analysis, New-York, (1966), 391-420.
- [36] L.M.Reid, T.Woodcock, C.P.O’Donnell, J.D.Kelly, G.Downey, *Food Research International*, 38, (2005), 1109-1115.
- [37] D.V.Nguyen, D.M.Rocke, *Bioinformatics*, 18, (2002), 39-50.
- [38] G.Fort, S.Lambert-Lacroix, *Bioinformatics*, 21 (7), (2005), 1104-1111.
- [39] J.M.Daigle, “*L’utilisation des courbes ROC dans l’évaluation des tests biocliniques de laboratoire clinique*”, Thèse de l’université de Laval, (2002).
- [40] V.Morin, J.F.Morin, M.Mercier, M.P.Moineau, *Immunoanal. Biol. Spec.*, 13 (5), (1998), 279-286.
- [41] M.S.Pepe, *Journal of the American Statistical Association*, 95, (2000), 308-311.
- [42] W.J.Youden, « *Index for rating diagnostic tests* », *Cancer*, 3, (1950), 32-35.
- [43] A.J. Vander et al., MacGraw-Hill/Chendrière, *Physiologie Humaine*, 3^{ème} Ed., Montréal, (1995).
- [44] M.B. Troadec et al., *Genomics*, 87, (2006), 93-103.
- [45] A. Guillouzo, A. Corlu, C. Aninat, D.Glaise, F.Morel, C.Guguen *Chemico-Biological Interactions*, 168, (2007), 66-73.
- [46] P. Gripon, S. Rumin, S. Urban, J. Leseyec, D. Glaise, I. Cannie, C. Guyomard, J. Lucas, C. Trepo, C. Guguen, *Proc. Nat. Acad. of Sciences of the U.S.A*, 99, (2002), 15655-15660.

- [47] A.I Ivanov, E. Korlenko, S.P. Firsov, R.G. Zhabankov, K. Marchewka, H. Ratajczak, *Archives of Biochemistry and biophysics*, 408, (2002), 69-77.
- [48] Liu Hongbo, Lv. Xiaohui, Kong Hong, Wang Wei and Zhang Yong, *Clinical Biochemistry*, 40, (2007), 562-566.
- [49] Philippe Halfon, Yannick Bacq, Anne De Muret, Guillaume Penaranda, Marc Bourliere, Denis Ouzan, Albert Tran, Danielle Botta, Christophe Renou, Marie-Claude Bréchet, *et al.*, *Journal of Hepatology*, (2007), 395-402.
- [50] L.M.Reid, C.P.O'Donnel, G.Downey, *Food science and technology*, (2006), 1-10.
- [51] E.Martin G.Fedmann, "*Histopathologie du foie et des voies biliaires*", Ed. Masson, (1983), 9.
- [52] R.Moirand, A.M.Mortaji, O.Loréal, F.Paillard, P.Brissot, Y.Deugnier, *Lancet*, 349,(1999), 95.
- [53] P.Brissot, Y.Deugnier, *Hemochromatosis*, In oxford Texbook of clinical hepatology, (1999), 1379-1391.
- [54] M.H.Mendler, B.Trulin, B.Moirand, A.M.Jouanolle, T.Sapey, D.Guyader, J.Y.Legall, P.Brissot, V.David, Y.Deugnier, *Gastroenterology*, 117 (5), (1999), 1155-1163.

CHAPITRE IV :

DES PRISMES POUR LA RÉSONANCE PLASMONIQUE DE SURFACE

1. Contexte

L'évaluation de la qualité de l'environnement marin requiert de plus en plus des observations continues ou semi-continues. Parmi les nombreuses espèces constituant le phytoplancton quelques unes produisent des toxines que l'on appelle phycotoxines. Certaines phycotoxines sont libérées dans l'eau et sont donc directement toxiques pour les espèces marines, végétales ou animales. D'autres phycotoxines s'accumulent dans les organismes qui se nourrissent de phytoplancton (coquillages, certains poissons, ...). Ces derniers n'en sont pas affectés, mais deviennent toxiques et impropres à la consommation. L'*Alexandrium minutum* fait partie des algues les plus toxiques de nos côtes françaises. Lors des blooms, ces toxines rendent impropres à la consommation les coquillages. Les méthodes actuelles de détection d'*Alexandrium minutum* sont longues et font appel à des experts. Aussi une détection rapide et sensible d'*Alexandrium minutum* représenterait un apport majeur de la gestion des épisodes de toxicité. L'enjeu est sanitaire mais aussi économique car les interdictions préfectorales de consommation des mollusques peuvent entraîner des pertes financières importantes pour les professionnels.

L'objectif de ce chapitre est la réalisation d'un biocapteur dédié à l'analyse in situ de toxines en milieu marin. Ce projet est réalisé en collaboration avec le service Interfaces et Capteurs de l'IFREMER de Brest et l'équipe de Chimie du Solide & Matériaux de l'UMR 6226 de Rennes.

2. Partie expérimentale

2.1. La Résonance plasmonique de surface (SPR)

La méthode de détection choisie pour la détection de toxines en milieu marin est la Résonance Plasmonique de Surface, appelée SPR. Elle est couramment utilisée pour détecter des variations d'indice de réfraction d'échantillons biologiques [1, 2]. La SPR est un phénomène qui résulte de la liaison de biomolécules sur un « récepteur » adsorbé à la surface d'une couche métallique. La Figure 1 présente son principe.

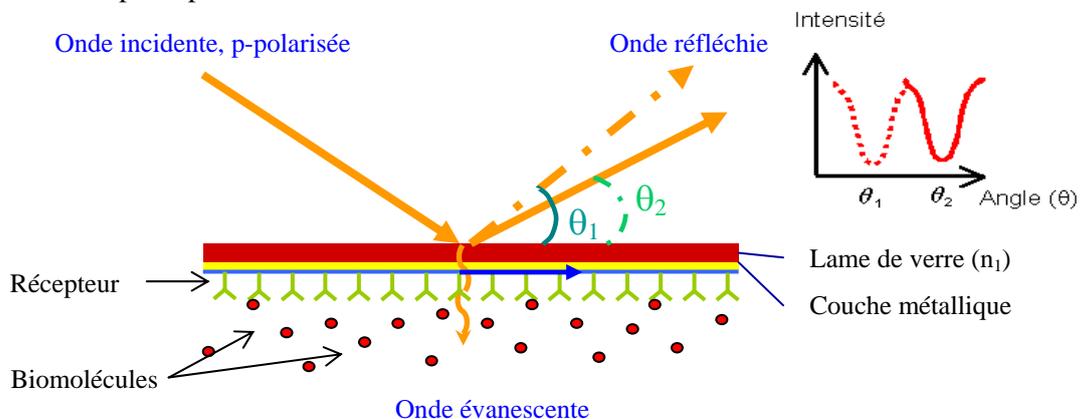


Figure 1 : Principe de la résonance plasmonique de surface dans un système à 4 couches (prisme-film métallique-film biologique-milieu à sonder).

On utilise un prisme recouvert d'une très mince couche métallique. Parmi les différents métaux, l'or semble un bon candidat car il présente une bonne résistance chimique vis-à-vis de l'oxydation et une faible constante diélectrique, conduisant à une mesure précise et intense de l'accroche de molécules sur la surface dorée du prisme.

Des plasmons de surface, qui sont des ondes oscillantes de densité surfacique de charge, se créent et se déplacent alors à la surface du métal. Ils ne peuvent être excités que sous certains angles d'illumination, l'angle de résonance noté θ_{SPR} . La lumière réfléchie voit alors son intensité décroître, il se forme un minimum dans l'intensité réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ , ce minimum est appelé dip. Le changement de la composition de l'interface (adsorption, fixation) change l'indice de réfraction de la couche supérieure, ce qui induit à un changement de l'angle de résonance.

Jusqu'à maintenant, la plupart des capteurs utilisant le phénomène SPR, sont en verres de silice, ce qui restreint leur utilisation dans le domaine de la lumière visible. Les verres de chalcogénures nous permettent de travailler dans l'infrarouge (IR), ce qui conduit à des propriétés avantageuses [3, 4], telles qu'une sensibilité accrue.

2.2. Le prisme 2S2G

La composition vitreuse qui a fait l'objet de cette étude est la composition $\text{Ge}_{25}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$, nommée 2S2G. Ce verre présente un large domaine de transparence entre 0,6 et 11 μm et un indice de réfraction élevé ce qui accentue l'étrécissement des courbes de réflectivité. Sa synthèse et ses propriétés ont été décrites dans le chapitre I.

Dans le cas des verres de chalcogénures, il est délicat et fastidieux de tailler le verre sous forme d'un prisme droit. Une alternative est d'utiliser des prismes hémicylindriques. Des prismes hémicylindriques en verre 2S2G sont présentés à la Figure 2. Les étapes de découpe et polissage du barreau sont plus limitées et moins fastidieuses pour obtenir un prisme hémicylindrique qu'un prisme droit. La partie plane est ensuite mise à dorer.

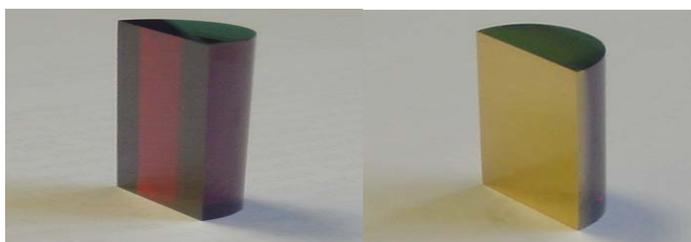


Figure 2 : Prisme hémicylindrique en verre 2S2G non doré et doré.

Un dépôt d'une épaisseur de 50 nm a été réalisé par pulvérisation cathodique (méthode décrite dans le chapitre II). Ce film d'or ne nécessite pas une couche intermédiaire de chrome pour le faire adhérer à

la surface du prisme, contrairement aux verres de silice. La bonne adhérence de l'or est probablement due à la création des liaisons Au-S entre les atomes de soufre du 2S2G et l'or.

2.3. Montage expérimental

L'utilisation des verres de chalcogénures en tant que prisme de couplage a été réalisée dans la configuration de Kretschmann-Raether (figure 3). Toute la partie optique est réalisée à l'IFREMER par Jenny Le Person et Florent Colas.

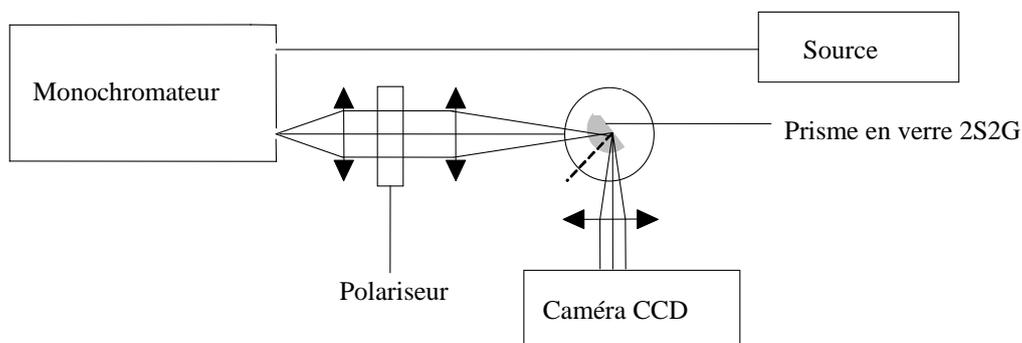


Figure 3 : Montage optique expérimental utilisant la configuration de Kretschmann-Raether.

Une onde lumineuse traverse un prisme de fort indice de réfraction et est totalement réfléchi à l'interface prisme-métal générant une onde évanescente pénétrant la couche métallique. Cette onde évanescente se propage le long de l'interface avec une constante de propagation qui peut être ajustée pour coïncider à celle de l'onde plasmon en contrôlant l'angle d'incidence. L'onde lumineuse est guidée et pénètre de manière évanescente à travers la couche métallique excitant une onde plasmon à sa frontière extérieure.

L'interaction d'une onde lumineuse avec une onde plasmon peut altérer les caractéristiques d'une onde comme son amplitude, sa phase, sa polarisation. Les deux principales méthodes de détection sont l'interrogation angulaire qui consiste à suivre la position angulaire du minimum de réflectivité (θ_{SPR}) à une longueur d'onde fixée et l'interrogation spectrale qui consiste à suivre la position spectrale du minimum de réflectivité SPR à un angle d'incidence fixé.

La configuration développée, dans un premier temps, utilise l'interrogation angulaire en lumière convergente. Le prisme est introduit dans une cuve permettant la circulation des fluides. Le prisme est placé sur une platine de rotation (Newport) pour permettre d'ajuster la position angulaire du prisme. Le système est illuminé par un faisceau monochromatique p-polarisé, de longueur d'onde variable, obtenu en couplant une source tungstène-halogène (Scientec, 6,5A) à large spectre ($\lambda = 0,2-2,7 \mu\text{m}$) avec un monochromateur (Jobin Yvon HR1000) à grande focale ($f=1 \text{ m}$). Ensuite le faisceau monochromatique est collimaté à l'aide d'un jeu de lentilles puis traverse un polariseur (Thorlabs) pour permettre de sélectionner uniquement la polarisation p.

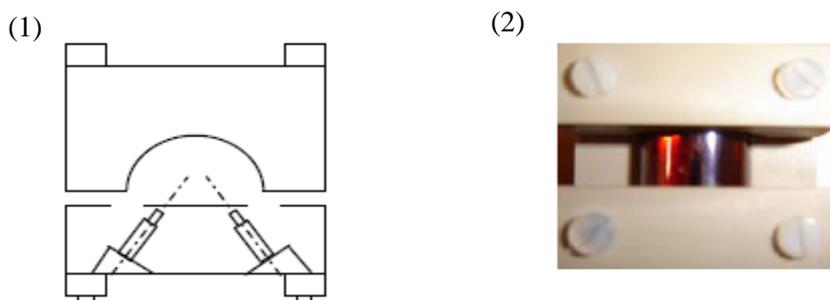


Figure 4 : Plan et photo de la cuve en vue de face (1) et vue de dessus (2).

En faisant varier l'angle du polariseur, on fait varier la proportion de lumière incidente polarisée p et s. A 180° , la totalité de la lumière incidente est p-polarisée tandis qu'à 90° , il y a 100 % de lumière s-polarisée. En lumière p-polarisée, une zone de chute d'intensité, un dip, apparaît sur l'image du faisceau réfléchi par le prisme. Ce dip, visible à la Figure 5, est l'illustration du phénomène de SPR qui a donc été constaté sur la base d'un système de couplage utilisant les verres de chalcogénures.

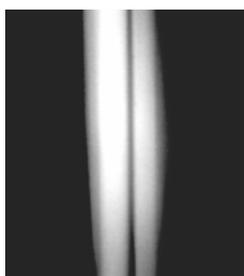


Figure 5 : Chute d'intensité réfléchie ou dip ($\lambda=900$ nm) imagée sur la caméra infrarouge.

Des profils ont été extraits de ces images en moyennant l'ensemble des profils de chaque ligne de pixel de l'image. Une courbe de réflectivité est obtenue en fonction du nombre de pixel de la caméra. La correspondance entre le nombre de pixel et la position angulaire a été faite en calibrant la rotation de la platine avec le changement de dip. Un déplacement de 1 pixel correspond à un déplacement de 0.0116° de la platine supportant le prisme.

2.4. Fonctionnalisation

L'objectif de cette étude est de capter sélectivement la toxine de l'*Alexandrium minutum* à la surface du prisme doré. Pour cela, des étapes préliminaires de fonctionnalisation de la surface sont nécessaires. Dans le cas de la SPR, comme pour de nombreuses autres techniques de biocaptation, l'accrochage non spécifique à la surface sensible doit être minimisé pour obtenir des performances acceptables.

Lorsqu'un matériau est mis en contact avec un fluide biologique, il y a adsorption des protéines sur sa surface. Ces protéines adsorbées physiquement sur la surface pourront être remplacées par d'autres

molécules qui s'adsorbent plus fortement [6]. L'étape d'immobilisation des ligands est une étape cruciale qui détermine les performances des biocapteurs. Il existe de nombreuses techniques basées sur l'adsorption des protéines, telles que la technique sol-gel [7 ; 8], l'utilisation de matrices Dextran [9] ou les couches auto-assemblées [10].

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la formation de couches auto-assemblées de thiols (ou self-assembled monolayers SAMs). Cette méthode permet d'une manière directe de construire des interfaces biologiques sur la base de leurs propriétés physiques et chimiques. Cette technique prépare la surface du prisme pour permettre l'accroche sélective du brin complémentaire d'ADN de l'*Alexandrium minutum* qui engendrera l'accroche du brin d'ADN recherché.

La préparation de la surface dorée du prisme s'effectue, tout d'abord, par la réaction avec un thiol. Les thiols s'adsorbent chimiquement sur les surfaces d'or car leur liaison Au-S est très stable. Les substrats d'or sont immergés dans une solution de thiols pendant plusieurs heures suivi d'un rinçage dans le même solvant et séchés sous flux d'azote [11]. Il est pratique de préparer des surfaces en modifiant le groupe terminal des thiols après leur agencement en monocouches. Une des méthodes pour le couplage direct via le groupement amine des ligands à des surfaces activées par le *N-hydroxysuccinimide* (NHS) a été décrit en détail par *Johnsson et al* [12]. Le thiol à terminaison acide carboxylique, l'acide *1,1 mercaptoundécanoïque* (MUA), est un des composés les plus utilisés pour la réalisation de SAM de thiol [13]. L'agent de couplage soluble dans l'eau, le *N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthyl carbodiimide* (EDC) et le NHS sont utilisés pour convertir les acides carboxyliques de la monocouche de MUA en esters de NHS. La réaction de monocouche activée MUA-ester de NHS avec une protéine conduit à la création d'une liaison amide avec la surface.

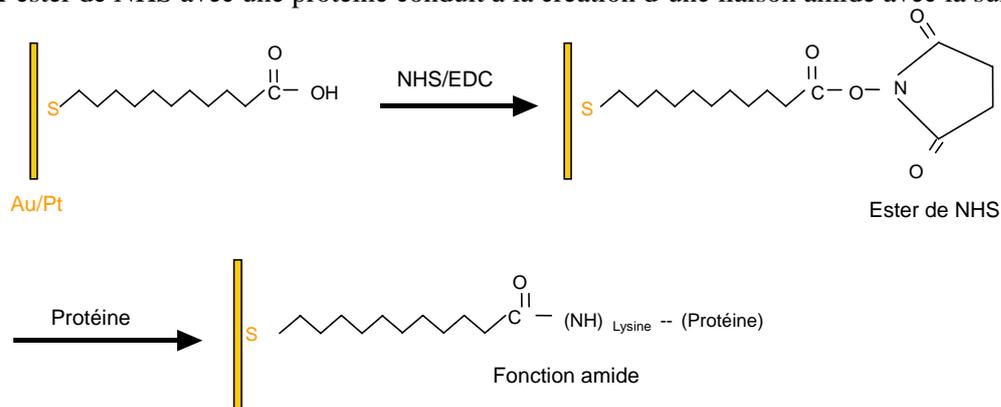


Figure 6 : Principe de fonctionnalisation d'une couche d'or par une SAM de MUA.

3. Résultats et discussion

3.1. Sensibilité de la méthode

Pour montrer l'intérêt de travailler avec un prisme en verre de sulfure et dans l'infrarouge, des premiers essais de détection du dip ont été réalisés.

Sur la Figure 7 sont représentées les courbes de réflectivité du système de couplage prisme 2S2G / or / eau pour des longueurs d'onde de 700 et de 1500 nm. La largeur du dip à mi-hauteur est de 1° à 700 nm et de $0,074^\circ$ à 1500 nm. Le fait d'augmenter la longueur d'onde de travail permet d'obtenir une meilleure précision sur la position de θ_{SPR} .

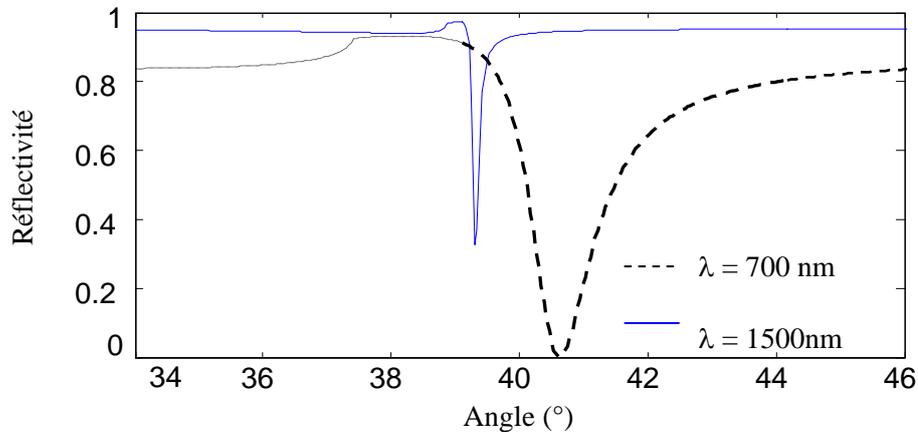


Figure 7 : Courbes de réflectivité du système 2S2G / or / eau pour des longueurs d'onde de 700 nm et 1500 nm.

La position angulaire du dip θ_{SPR} est aussi très différente suivant l'indice de réfraction n_p du matériau constituant le prisme de couplage. La figure 8 présente les courbes de réflectivité à 900 nm dans un système à trois couches (prisme / or / eau) pour deux prismes différents, l'un en verre 2S2G dont l'indice de réfraction est de 2,286 à 900 nm et l'autre en verre BK7 dont l'indice de réfraction est de 1,509 pour $\lambda=900$ nm. Un verre BK7 est un des verres borosilicates. Sa grande homogénéité, sa faible porosité et sa facilité d'usinage en font un bon matériau pour l'utilisation comme prisme de couplage. Sa plage de transmission s'étend de 380 à 2100 nm.

La valeur de θ_{SPR} est de $36,7^\circ$ pour le verre 2S2G tandis que pour le verre BK7, θ_{SPR} vaut $64,9^\circ$. On constate donc une décroissance de θ_{SPR} avec l'augmentation de n_p . Les matériaux à fort indice de réfraction conduisent à des angles d'incidence plus faibles, ce qui diminue la distorsion de l'image et augmente par conséquent la résolution spatiale. De plus, le fort indice de réfraction du verre 2S2G augmente l'étroitesse des courbes de réflectivité. La largeur du dip est de $0,95^\circ$ pour le verre BK7 tandis que la courbe de réflectivité du verre 2S2G est plus étroite avec une largeur à mi-hauteur de $0,32^\circ$.

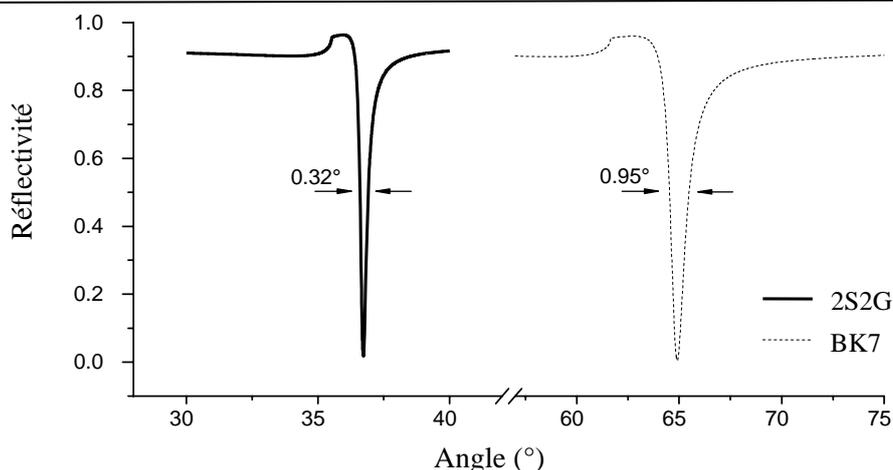


Figure 8 : Courbes de réflectivité dans un système trois couches (prisme / or / eau) pour deux prismes différents, le 2S2G et le BK7 pour $\lambda = 900$ nm.

La sensibilité du système a aussi été testée par des essais qualitatifs sans utilisation de la cuve d'injection des solutions. Ces derniers ont donc consisté en l'utilisation d'un morceau de papier imbibé de solution directement apposé contre la face dorée du prisme. La présence du papier imbibé de solution entraîne la disparition du dip observé avec l'air. La rotation de la platine permet de retrouver l'emplacement du nouveau dip.

Un essai a consisté à superposer deux morceaux de papiers imbibés respectivement d'éthanol et d'eau contre la face dorée du prisme. La Figure 9 présente l'image caméra résultant de cette superposition. Sur cette image, trois zones se distinguent : une première zone, où la position du dip correspond au dip de l'éthanol, $\theta_{\text{éthanol}}$. Une deuxième zone dont la position du dip diffère de la première zone et correspondant au dip de l'eau, θ_{eau} . La troisième zone est une zone de transition entre les deux solutions ayant diffusé l'une vers l'autre, faisant ainsi la jonction entre les deux dips. De l'eau vers l'éthanol, le dip se déplace vers les plus petits pixels, soit vers les plus grands angles et s'écarte d'une trentaine de pixels de sa position initiale. Ceci est à relier à la variation de l'indice entre l'eau ($n=1,33$) et l'éthanol ($n=1,36$). Ce premier essai permet d'illustrer de manière qualitative la sensibilité du système.

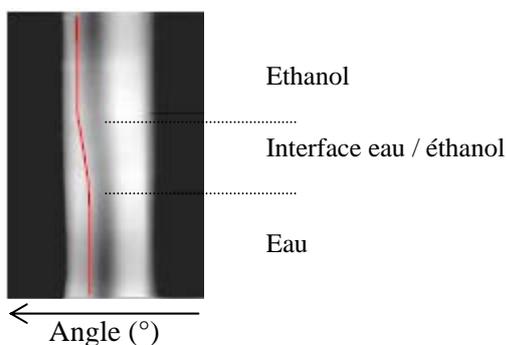


Figure 9 : Image caméra du dip résultant de la superposition d'eau et d'éthanol ($\lambda=710$ nm).

De nouveaux essais de ce type ont été entrepris afin de déterminer de manière plus quantitative la sensibilité du système. Auparavant des mesures d'indices de réfraction de solutions éthanoliques ont été effectuées au réfractomètre d'Abbe à la raie D du sodium. L'ensemble des mesures est présenté dans le Tableau 1.

Solvant	%	n_D ($\lambda = 583,3$ nm)
Ethanol	0,5	1,3334
	1	1,3336
	5	1,3354
	10	1,3384
	50	1,3586
	100	1,3608
Eau	100	1,3333

Tableau 1 : Indices de réfraction de solutions éthanoliques mesurés à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe (raie D du sodium, T=20°C).

La sensibilité de cet appareil sur la mesure d'indice est de 1.10^{-4} ce qui ne permet pas de distinguer l'indice de réfraction de solutions d'éthanol avec un pourcentage inférieur à 0,5 à celui de l'eau pure. Des solutions d'éthanol de différentes concentrations ont été mises en contact avec le prisme. Le décalage en pixels par rapport à l'eau, solution standard, est tracé en fonction du pourcentage en éthanol (Figure 10).

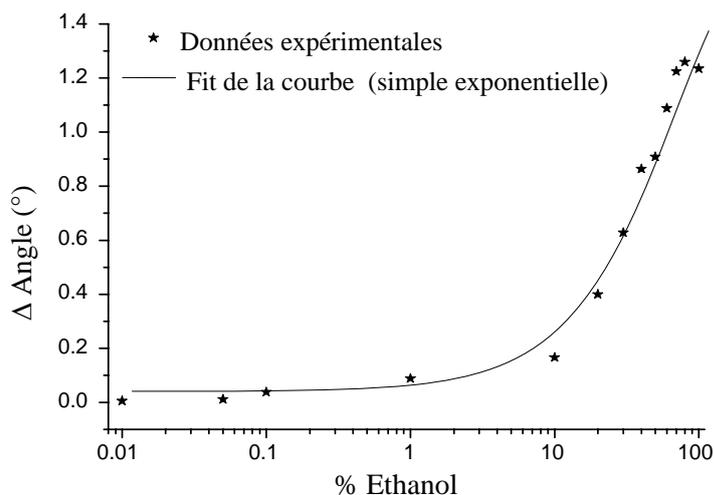


Figure 10 : Décalage angulaire en fonction de la concentration en éthanol.

Une échelle semi-logarithmique a été utilisée afin de représenter sur une même figure l'ensemble des concentrations. Le décalage existant entre l'eau et une solution concentrée à 50% en éthanol est de 124 pixels soit un décalage angulaire de $1,4^\circ$ correspondant à une variation d'indice Δn de 0,015. La sensibilité du système sur la mesure d'indice de réfraction est supérieure à celle du réfractomètre d'Abbe avec une détection d'au moins 0,05% en éthanol, soit une sensibilité de $1,6.10^{-5}$. Cette valeur est comparable à la sensibilité obtenue sur d'autres systèmes [14].

3.2. Fonctionnalisation

Dans un premier temps, ne possédant pas les brins ADN de l'*Alexandrium minutum* et les brins complémentaires, nous nous sommes tournés vers le couple avidine/biotine afin de tester les différents protocoles de fonctionnalisation. La forte interaction entre l'avidine et la biotine est souvent utilisée pour améliorer l'orientation des molécules capturées et pour réduire l'accrochage non spécifique.

Avant d'effectuer ces étapes de fonctionnalisation sur le prisme en faisant passer les différentes solutions dans la cuve, les premiers essais de fonctionnalisation ont été effectués sur des lames de verre 2S2G en vérifiant si à chacune de ces étapes, de nouveaux composés chimiques ont été formés. Pour cela, la caractérisation spectroscopique de l'interface a été effectuée avec un spectromètre IR-TF de Réflexion Absorption par Modulation de Polarisation (PM-IRRAS). Cette méthode d'analyse non destructrice, permet d'accéder directement à l'information moléculaire et à la nature chimique des molécules organiques adsorbées sur la surface. Le spectre infrarouge, donné Figure 11, a été réalisé après réaction dans le MUA, puis avec NHS/EDC et enfin l'avidine.

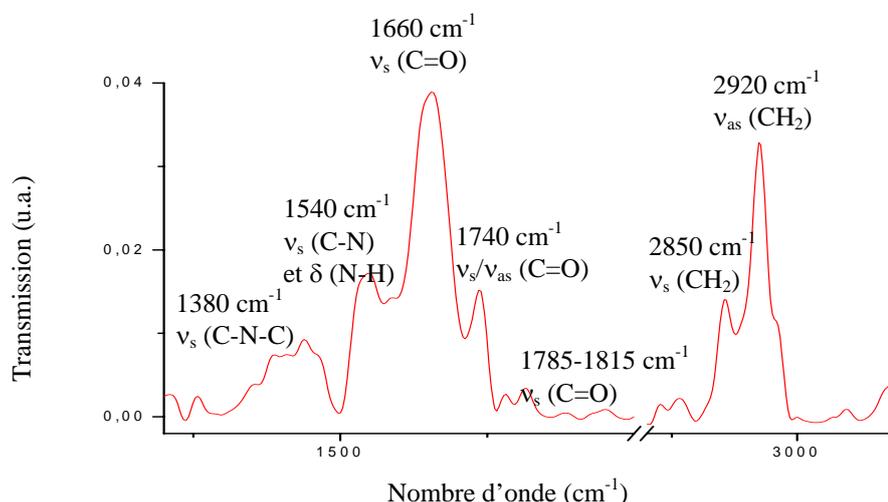


Figure 11 : Analyse PM-IRRAS d'une lame 2S2G dorée après réaction de la MUA, NHS/EDC et l'avidine.

Les principales bandes d'absorption, prouvant l'accroche des éléments lors des différentes étapes, sont regroupées dans le Tableau 2.

Fréquence (cm ⁻¹)	Vibration correspondante
1380	ν_s (C-N-C) élongation dans groupements CNC du NHS
1540	ν_s (C-N) et δ (N-H) fonction Amide II
1660	ν_s (C=O) fonction Amide I
1740	ν_s/ν_{as} (C=O) élongation des groupements COOH du MUA
1785-1815	ν_s (C=O) élongation des groupements carbonyles du NHS
2850	ν_s (CH ₂) élongation des groupements méthylène du MUA
2920	ν_{as} (CH ₂) élongation des groupements méthylène du MUA

Tableau 2 : Bandes d'absorption des composés formés après réaction entre le MUA, le NHS/EDC et l'Avidine [16].

Entre chaque étape de passage d'une solution, on effectue un lavage à l'eau de la lame de verre afin d'obtenir un spectre donnant uniquement les bandes d'absorption des molécules adsorbées sur la surface de la lame de verre. On peut donc en conclure, que le protocole de fonctionnalisation utilisé, permet bien l'accroche des différentes molécules.

3.3. Interrogation angulaire

Un des premiers objectifs de cette étude, est de détecter un changement de dip reflétant une modification de l'indice de réfraction de la surface. Pour cela, le prisme doré est placé dans la cuve et on fait circuler les différentes solutions, la surface du prisme a déjà subi l'accroche du MUA et l'activation par du NHS/EDC. On met alors en circulation l'avidine (0,2 g/L), un dip se forme sur la caméra. Un temps de stabilisation du dip d'environ 1h30 est nécessaire, comme on peut le constater sur la Figure 12. Ensuite, on fait passer de la biotine (0,01g/L), un changement de la position du dip peut être observée, prouvant que l'indice de réfraction a été modifié et qu'il y a bien eu accroche d'une nouvelle molécule. La dernière étape effectuée pour cette expérience est de faire passer un anticorps complémentaire de la biotine (0,001g/L), qui s'accrochera donc spécifiquement sur la biotine. Là aussi un déplacement du dip est constaté.

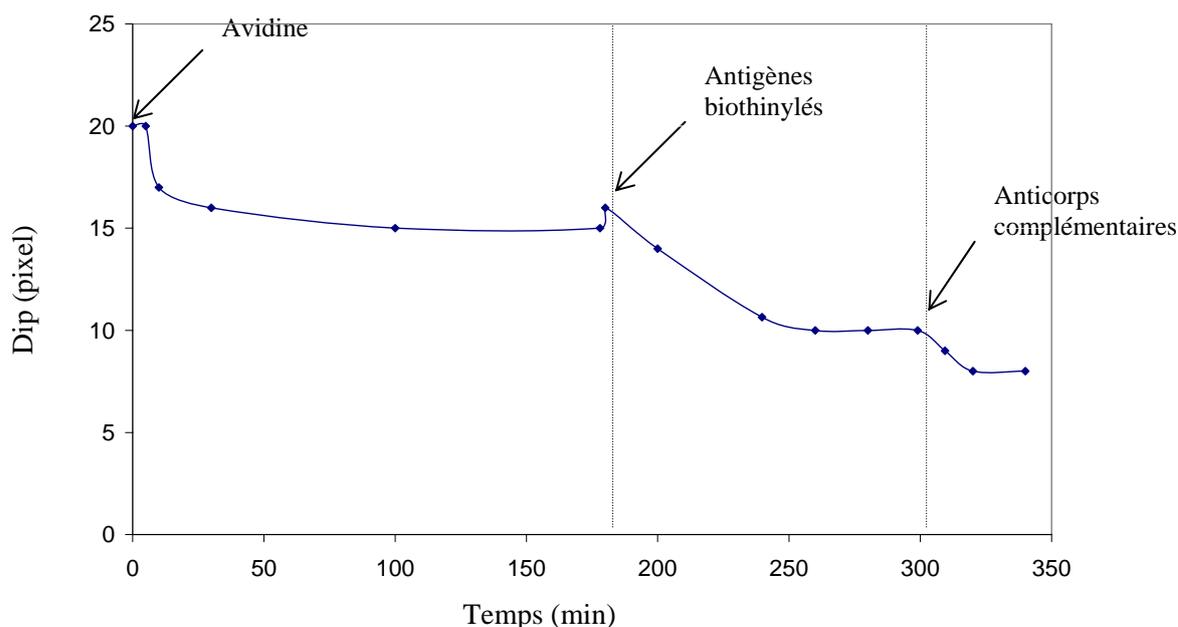


Figure 12 : Déplacement du dip en fonction du passage de nouvelles biomolécules et du temps.

L'utilisation de la SPR combinée au système de mesure, constitué du prisme 2S2G avec un dépôt d'or, est une bonne technique optique qui permet l'étude des interactions anticorps/antigènes, sans marquage de la molécule à analyser donc sans risque de dénaturation. On a obtenu le suivi en direct des interactions moléculaires se passant à la surface du prisme. Cette expérience sera à renouveler en ayant pris soin de bloquer les sites résiduels après l'accroche de l'avidine, ainsi l'accrochage non spécifique sera minimisé lors du passage d'une solution d'eau de mer contenant de nombreuses molécules non désirées.

3.4. Interrogation spectrale

La prochaine étape sera d'intégrer ce système dans une instrumentation compacte. Pour les besoins océanographiques, il est nécessaire de prendre en compte des contraintes de conditionnement particulièrement draconiennes qui remettent en cause les technologies utilisées pour l'instrumentation de laboratoire.

Il nous faut intégrer dans un volume restreint le système de mesure. Afin de le simplifier, la mesure du dip ne se fera plus en interrogation angulaire mais spectrale (θ fixe et λ variant). L'appareillage sera plus simple à intégrer car il n'y aura plus de pièces mobiles comme le plateau tournant pour détecter θ_{SPR} par exemple. Le montage utilisé est représenté figure 13.

La mise en place de ce système a été entièrement réalisée par Florent Colas de l'IFREMER. Dans ce cas de figure, le prisme utilisé ne peut plus être héli-cylindrique, il doit être usiné sur toutes les faces avec une qualité de surface de l'ordre de $\lambda/5$ ($\lambda = 1 \mu\text{m}$).

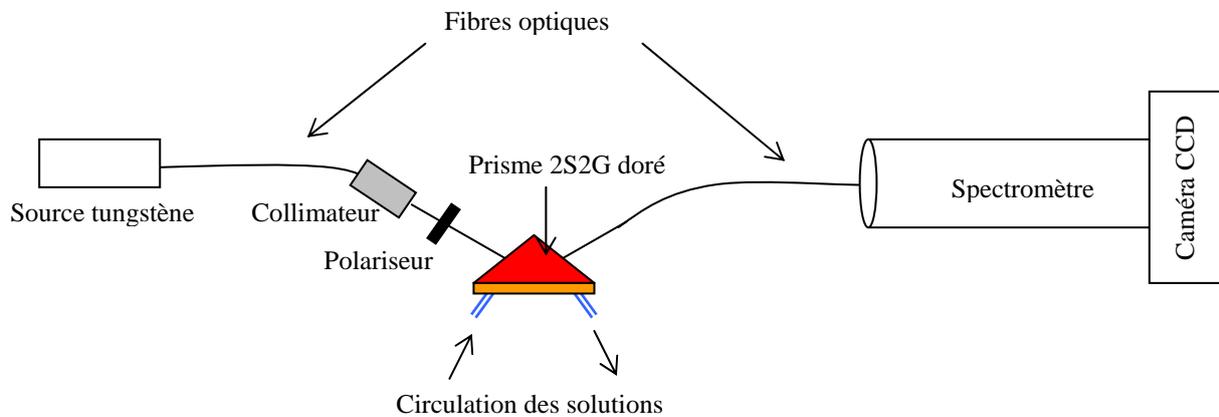


Figure 13 : Schéma du montage en interrogation spectrale.

Pour le moment, aucune manipulation n'a été réalisée avec cette configuration.

4. Conclusion

Un nouveau capteur en verre de chalcogénure, utilisant la méthode SPR, a été développé. Dans un premier temps, l'interrogation angulaire par la méthode de Kretschmann-Raether a été utilisée, il a ainsi été démontré que les propriétés infrarouges des verres de chalcogénures combinées à leur indice de réfraction élevé, induisent une courbe de réflectivité plus étroite et offre donc une détermination plus précise de la position du dip. La résolution du système a été évaluée à $1,6 \cdot 10^{-5}$ pour la détection d'une variation de l'indice de réfraction. Des premiers essais de fonctionnalisation du prisme doré ont été réalisés, l'accroche des différentes biomolécules a été vérifiée par PM-IRRAS et par l'observation du déplacement du dip sur la caméra infrarouge. Il reste encore de nombreux essais de fonctionnalisation à réaliser afin de permettre l'accroche spécifique de la toxine de l'*Alexandrium minutum* et uniquement cette toxine. La manipulation en interrogation spectrale va être testée prochainement.

Dans un souci de miniaturisation du montage, des premiers essais de fonctionnalisation ont été effectués sur des couches minces 2S2G déposées par pulvérisation cathodique (cf. Chapitre II) puis dorées. L'accroche des molécules à la surface de la couche a été vérifiée par PM-IRRAS et il a pu être constaté par MEB et par transmission optique que les différentes étapes de fonctionnalisation n'avaient pas altéré la couche mince. Les mesures de guidage dans la couche dorée avant et après fonctionnalisation sont en cours de réalisation.

Références

- [1] D.Wright, J.V.oliver, R.J.M.Nolte, S.J.Holder, N.A.J.M.Sommerdijk, P.I.Nikitin, *Sensors and Actuators B*, 51, (1998), 305-310
- [2] Q.Yu, S.Chen, A.D.Taylor, J.Homola, B.Hock, S.Jiang, *Sensors and Actuators B*, 107, (2005), 193-201
- [3] G.Brink, H.Sigl, E.Sackmann, *Sensors and Actuators B*, 24-25, (1995), 756-761
- [4] S.Patskovsky, A.V.Kabashin, M.Meunier, *J. Opt. Soc. Am.*, 20, 8, (2003), 1644-1650
- [5] U.Jönsson, L.Fägerstam, B.Ivarsson, B.Johnsson, R.Karlsson, K.Lundh, S.Löfas, B.Persson, H.Roos, I.Rönberg, S.Sjölander, E.Stenberg, R.Stalberg, C.Urbaniczky, H.Östlin, M.Malmqvist, *Biotechniques*, 11, (1991), 620-627
- [6] J.D.Andrade, V.Hlady, *Adv. Polym. Sci.*, 79, (1986), 1-63
- [7] W.B.Lin, M.Lacroix, J.M.Chovelon, N.Jaffrezic-Renault, H.Gagnaire, *Sensors and Actuators B*, 75, (2001), 203-209
- [8] D.Wright, J.V.oliver, R.J.M.Nolte, S.J.Holder, N.A.J.M.Sommerdijk, P.I.Nikitin, *Sensors and Actuators B*, 51, (1998), 305-310
- [9] S.Lofas, B.Johnsson, *J. Chem Soc. Chem. Common.* (1990), 1526-1528
- [10] A.Ulman, *Chem. Rev.* 96, (1996), 1533-1554
- [11] M.Mrksich, G.M.Whiteides, *Trands Biotechnol.* 13, (1995), 228-235
- [12] S. Lofas, B. Johnsson, K. Tegendal, I. Ronnberg, *Colloids Surf. B* 1,(1993), 83-89
- [13] B. L. Frey, C. E. Jordan, S. Kornguth, R.M. Corn, *Anal. Biochem.* 67 (1995) 4452-4457
- [14] J.Melendez, R.C.Carr, D.Bartholomew, H.Taneja, S.Yee, C.Jung, C.Furlong, *Sensors and Actuators B*, 38-39, (1997), 375-379
- [15] B.L.Frey, R.M.Corn, *Anal. Chem.*, 68, (1996), 3187-3193

CONCLUSION

Ce travail a pour objectif la réalisation et l'utilisation de guides d'ondes en verres de chalcogénures pour des applications dans le domaine de l'infrarouge. Les objectifs étant fixés, il nous a fallu trouver les matériaux adéquats pour répondre à chaque application.

Pour réaliser des guides planaires, nous nous sommes orientés vers des verres de sulfures appartenant au système Ge-(Ga)-Sb-S. Ils possèdent une transmission optique s'étendant du visible au moyen infrarouge et offrent la possibilité d'y incorporer des ions terres rares. Pour la fabrication de fibres optiques, des verres à base de Sélénium et/ou Tellure ont été choisis. Un matériau stable thermiquement et transmettant loin dans l'infrarouge était alors nécessaire. Sur cette base, le verre TAS (Te-As-Se) a donc été sélectionné. Par ailleurs, le verre 2S2G-Se (Ge-Ga-Sb-Se) s'est révélé intéressant pour réaliser une étude à haute température car il possède une température de transition vitreuse élevée ($T_g = 350^\circ\text{C}$). Pour minimiser le taux d'impuretés et obtenir des pertes les plus faibles possible, le plus grand soin a été apporté à la synthèse de ces matériaux.

La thématique « Guides d'ondes planaires en verres de chalcogénures », a été récemment mise en place au laboratoire. Le travail a donc consisté à démontrer la faisabilité de la réalisation de ce type de guide. Les étapes nécessaires à l'élaboration d'un guide d'onde planaire ou canalisé ont été étudiées ainsi que leurs caractérisations. Une haute qualité de surface des couches minces a été observée par MEB et AFM (rugosité de l'ordre de 0,2 à 0,6 nm pour une couche de 1,5 à 6 μm d'épaisseur). L'analyse Raman a révélée une organisation structurale similaire entre le verre massif et les couches minces déposées par pulvérisation mais présentant des défauts aux bas nombres d'ondes pour les couches déposées par PLD. La faisabilité du dopage des couches minces par des ions terres rares a aussi été démontrée, les résultats de luminescence et de durée de vie sont encourageants.

La dernière étape a consisté à réaliser des guides d'ondes canaux et à les caractériser optiquement, des pertes optiques de l'ordre de 0,6 à 1 dB/cm ont été mesurées. Ces résultats sont encourageants et ouvrent la voie à des applications ciblées de type capteur, par exemple, pour lesquelles l'intégration sous forme planaire répondrait à des besoins de miniaturisation ou de robustesse.

Pour des applications « capteurs », dans le domaine de la biologie et de la médecine, nous avons privilégié l'utilisation de fibres. Ce capteur optique fonctionne sur le principe de la spectroscopie infrarouge par ondes évanescentes (FEWS) et a permis la mise en œuvre d'analyses déportées, rapides et ne nécessitant qu'une très faible quantité de matière pour réaliser un spectre.

Cette technique d'analyse a tout d'abord été utilisée pour la détection de bactéries dans le domaine de l'agro-alimentaire. Cette étude a été l'occasion de mettre au point des méthodes d'analyses statistiques (ACP et PLS) pour tirer le meilleur parti des spectres infrarouge. Nous avons montré qu'il était possible de détecter des bactéries dans des produits carnés et laitiers après 18h d'incubation du

pathogène. Pour intéresser les entreprises de l'agro-alimentaire, il serait intéressant d'abaisser le temps d'incubation des pathogènes dans les matrices alimentaires.

En collaboration avec le CHU et l'UMR522 de l'INSERM de Rennes, nous avons réussi à démontrer l'intérêt de notre spectroscopie originale pour effectuer un diagnostic préliminaire pour des pathologies hépatiques. Des campagnes de mesures ont été effectuées, au cours desquelles 750 spectres de sérum de patients atteints de cirrhose alcoolique, hémochromatose ou hépatosidrose dysmétabolique ont été acquis. Les premiers résultats montrent la possibilité de distinguer des individus sains, d'individus malades avec une AUROC comprise entre 0,80 et 0,96. A l'avenir, ces travaux pourront être étendus à d'autres pathologies affectant le contenu métabolites du sérum.

D'autre part, les fibres optiques ont également été utilisées dans un cadre différent qui a consisté à suivre la réaction de polymérisation d'une résine. L'objet de cette étude visait à déterminer la température et le temps de cuisson de cette résine thermodurcissable, paramètres constituant un enjeu majeur pour les industriels qui souhaitent réduire les coûts en énergie.

Enfin, les verres de chalcogénures se sont révélés également utile pour mettre en œuvre des expériences de résonance plasmonique de surface (SPR). En effet, des simulations ont montré que la résolution de la méthode augmentait avec l'indice du verre. Au cours de travaux préliminaires, menés en collaboration avec l'IFREMER, nous avons démontré la faisabilité d'un tel capteur. Pour rendre ce travail encore plus pertinent, il faudra effectuer, à l'avenir, des mesures en utilisant une source émettant dans l'infrarouge. En effet il a également été montré que la résolution du système augmente avec la longueur d'onde de travail.

Le fort potentiel des fibres pour la spectroscopie infrarouge a pu être montré à travers un panel d'applications diverses et variées. Moyennant quelques travaux complémentaires, on peut envisager un transfert technologique vers des instrumentiers afin de réaliser un capteur dans un système fini, fiabilisé et compact.

De manière générale, une des grandes satisfactions et richesses de ce travail a été de pouvoir mener les matériaux de leur conception aux applications dans un cadre largement pluridisciplinaire.

ANNEXES

Principales bandes d'absorption caractéristiques des biomolécules (ν : élongation, δ : déformation).

Nombre d'onde (cm⁻¹)	Attribution	Molécule
≈ 3500	ν OH	Groupes Hydroxyles
≈ 3200	ν NH Amide A	Protéines
3010	=C-H	Lipides
2956	ν CH ₃ asymétrique	Lipides
2921	ν CH ₂ asymétrique	Lipides
2870	ν CH ₃ symétrique	Lipides
2850	ν CH ₂ symétrique	Lipides
1742	ν C=O	Triglycérides
1738	ν C=O	Phospholipides
1695-1637	Amide I	Protéines
1636	δ OH	H ₂ O
1550	Amide II	Protéines
1468	CH ₂ cisaillement	Lipides
≈1400	ν C=O des fonctions COO ⁻	Acides Gras Acides Aminés
1310-1240	Amide III	Protéines
1250-1220	ν P=O asymétrique	Phosphodiester
1100-1080	ν PO ₂ symétrique	Phospholipides Acides nucléiques
1200-900	C-O-C C-O-P, P-O-P	Oligo- et Poly- saccharides

L'ACP est une méthode d'analyse non-supervisée visant à extraire l'information utile présente dans des données spectrales en recherchant les directions de l'espace qui représentent le mieux les corrélations entre p variables aléatoires. Cette méthode donne une représentation synthétique et visuelle des données spectrales. Elle permet d'obtenir des cartes factorielles ou cartes de ressemblance dans lesquelles chaque spectre est représenté par un point sur un graphique. Deux spectres présentant une similitude se placent à des positions voisines sur ces cartes. L'ACP permet donc à des non-spécialistes de déterminer la famille de spectres à laquelle appartient celui testé, ou si un échantillon est conforme ou non.

L'ACP consiste à considérer un spectre initial comme une combinaison linéaire de vecteurs propres. Pour obtenir cette combinaison, plusieurs étapes sont nécessaires au préalable. Tout d'abord, on écrit la matrice X qui représente les n spectres testés à p longueurs d'ondes (Figure 1). Dans cette matrice, le spectre moyen a été préalablement retiré à chaque spectre de départ. Puis, on calcule le produit des matrices : $X^t.X$, où X^t représente la transposée de la matrice X :

$$X \begin{matrix} \begin{matrix} 1 & \dots & p \end{matrix} \\ \left[\begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right] \begin{matrix} 1 \\ \vdots \\ n \end{matrix} \end{matrix} \quad X^t \begin{matrix} \begin{matrix} 1 & \dots & n \end{matrix} \\ \left[\begin{matrix} \\ \\ \\ \end{matrix} \right] \begin{matrix} 1 \\ \vdots \\ n \end{matrix} \end{matrix}$$

Figure 1 : Matrice X et sa transposée X^t

C'est ainsi que l'on obtient n valeurs propres associées à n vecteurs propres (vtp_i). Chaque spectre Sp_i est considéré comme un vecteur, il s'écrit alors comme une combinaison linéaire des vecteurs propres (a).

$$Sp_i = c_{i1}.vtp_1 + c_{i2}.vtp_2 + \dots + c_{in}.vtp_n \quad (a)$$

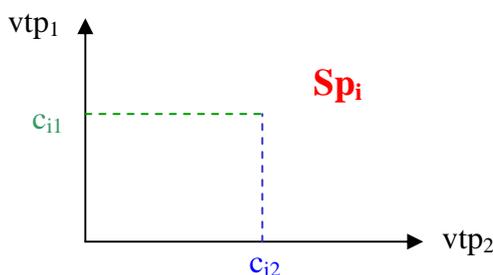


Figure 2: Représentation du spectre Sp_i sur un graphique à deux dimensions

La carte ACP représente, sur un graphique à deux ou trois dimensions, le spectre de départ par un point. Chaque dimension correspond à un vecteur propre, généralement, on choisit les trois vecteurs propres correspondant aux trois valeurs propres les plus élevées. La plupart du temps, on ne réalise pas

une carte ACP en étudiant tout le spectre de départ mais seulement une partie du spectre, celle présentant des différences entre les divers échantillons.

L'ACP permet ainsi une analyse rapide sans avoir besoin d'attribuer les diverses bandes d'absorption des échantillons. Le logiciel utilisé est OPUS Ident de chez Bruker.

Cependant pour qu'une ACP soit pertinente, elle doit respecter plusieurs conditions :

- le nombre d'observations (les n spectres) doit être deux fois supérieur au nombre de variables (les p longueurs d'onde), ce qui n'est pas notre cas dans les diverses études réalisées même après sélection des variables les plus discriminantes.

- les variables ne doivent pas être corrélées entre elles afin d'éviter la redondance de l'information et l'apport de plus de poids à certaines variables or nos variables sont corrélées entre elles.

Cette méthode offre donc une mise en valeur de différence au sein d'un groupe mais en éliminant de l'information. Nous nous sommes donc tournés vers une méthode plus adaptée à nos problématiques, l'analyse discriminante PLS.

Le nombre de variables étant beaucoup plus important que le nombre des spectres dans nos études, il est donc nécessaire de réduire l'espace de dimension des p variables en un espace de dimension de k composantes plus faibles, afin que le nombre de variables soit inférieur au nombre de spectres. La méthode de régression Partial Least Squares (PLS) consiste en une régression de la variable à prédire Y sur des variables latentes t_1, t_2, \dots qui sont des combinaisons linéaires de x_1, x_2, \dots, x_p . x_1, x_2, \dots, x_p étant des variables spectrales prises à différentes longueurs d'onde, au lieu de trouver les hyperplans offrant le maximum de variance, comme le fait l'ACP. Cette méthode est très utile pour réduire la dimension.

L'algorithme a été réalisé par Valérie Monbet de l'équipe SABRES de l'université de Bretagne-Sud, en se basant sur un programme déjà établi (G. Fort et S. Lambert Lacroix, 2005). Il se décompose en deux étapes principales : réduction de l'espace des variables et application d'une méthode prédictive dans le nouvel espace, la régression logistique.

Réduction de l'espace des variables

Tout d'abord, on élimine les fréquences aberrantes, c'est-à-dire les zones où la fibre ne transmet pas. L'analyse s'effectue alors sur la région $4000-2500 \text{ cm}^{-1}$ et $2000-1000 \text{ cm}^{-1}$.

Ensuite, le programme effectue la réduction de la dimension des variables. Pour cela, la PLS remplace l'espace initial des nombreuses variables explicatives par un espace de plus faible dimensionnalité, sous-tendu par un petit nombre de variables appelées « facteurs » ou « variables latentes ». Ces facteurs seront les nouvelles variables explicatives d'un modèle de prédiction. Les facteurs sont orthogonaux (non corrélés) et sont des combinaisons linéaires des variables explicatives initiales. Ces composantes PLS appelées Kappa prennent en compte leur utilité individuelle pour prédire la variable à expliquer y en maximisant leurs corrélations successives avec y , l'objectif étant de maximiser la covariance entre les variables explicatives (les spectres) et la variable à prédire (la classe d'appartenance).

Dans le programme utilisé, le Kappa étant une valeur modifiable (entre 10 et 100), nous avons donc cherché à déterminer sa valeur permettant au mieux le classement des différents spectres dans la classe leur correspondant. Le Kappa a été, par la suite, imposé à 30, car offrant la meilleure discrimination entre les différentes classes.

Application d'une méthode prédictive aux nouvelles variables

Avant de tester la méthode sur nos spectres, il faut créer une base d'apprentissage pour que le programme apprenne le modèle et détermine au mieux la règle de décision. Pour cela, deux ensembles de données ont été créés : un d'entraînement contenant les $3/5$ des données et un ensemble de test pour les $2/5$ restants afin de valider le modèle créé. Le choix des données constituant la base

d'apprentissage ou de test est effectué aléatoirement et est renouvelé à chaque fois que le programme retourne.

Résultats du programme PLS

Le programme rend un fichier avec les probabilités pour chaque échantillon de se trouver dans les différentes classes. La phase de validation consiste à comparer les différentes valeurs de probabilités obtenues et d'effectuer le classement de l'échantillon dans le groupe pour lequel la probabilité est la plus forte, un exemple de ce fichier est donné en annexe. Après comparaison entre le classement obtenu par notre programme et celui donné par le test de référence, dont le résultat est considéré comme sûr, on obtient une matrice de confusion qui permet de synthétiser les résultats en terme de pourcentages d'échantillons bien ou mal classés.

		classe de prédiction	
		Classe 1	Classe 2
classe d'origine	Classe 1	Bien classés	Mal classés
	Classe 2	Mal classés	Bien classés

Un exemple des résultats pouvant être obtenu est présenté ci dessous. Ce fichier comporte le nombre d'échantillons formant la base de test, le nombre d'échantillons mal classés, la matrice de confusion et un tableau de valeurs avec les probabilités pour chaque échantillons d'être classés dans les différentes classes.

N° du spectre	Classe d'origine	Classe prédite	Proba hémo désaturé	Proba hémo saturé	Proba cirrhotique	Proba hépato	Proba témoin
11	1	5	0.291020	0.000076	0.000060	0.000184	0.708660
12	1	1	0.836415	0.056542	0.074249	0.022767	0.010027
13	1	4	0.000250	0.015203	0.000470	0.984042	0.000035
20	1	3	0.073732	0.057071	0.518717	0.340454	0.010026
27	1	1	0.660498	0.002852	0.006321	0.025066	0.305263
32	1	4	0.461824	0.036319	0.007601	0.476700	0.017556
48	2	1	0.869409	0.052442	0.012946	0.006130	0.059073
50	2	5	0.007496	0.024332	0.000094	0.000119	0.967958
53	2	5	0.006695	0.000745	0.000078	0.002585	0.989897
54	2	2	0.253388	0.510280	0.007000	0.002583	0.226748
58	2	5	0.034486	0.003091	0.003254	0.014467	0.944701
75	3	3	0.017044	0.002361	0.980190	0.000404	0.000001
77	3	3	0.035372	0.045023	0.813409	0.002387	0.103809
81	3	3	0.042851	0.000165	0.932031	0.022302	0.002651

83	3	3	0.009567	0.001052	0.988809	0.000479	0.000094
97	3	3	0.033266	0.005354	0.958788	0.002543	0.000049
103	3	1	0.604833	0.033872	0.298673	0.010293	0.052330
110	3	3	0.105587	0.007579	0.885432	0.001288	0.000113
113	3	5	0.568259	0.016287	0.083135	0.012557	0.319762
118	3	3	0.000015	0.000000	0.999985	0.000000	0.000000
123	3	3	0.001966	0.007054	0.866718	0.000021	0.124241
124	3	3	0.084011	0.000289	0.901447	0.000066	0.014186
126	4	4	0.100364	0.068793	0.008756	0.735498	0.086590
130	4	4	0.101576	0.025645	0.000791	0.807382	0.064605
139	4	4	0.018926	0.115879	0.005331	0.850758	0.009106
145	4	1	0.847499	0.112193	0.022265	0.006731	0.011312
146	4	5	0.064647	0.043911	0.003482	0.099867	0.788093
148	4	4	0.060382	0.010262	0.002100	0.922458	0.004798
154	4	4	0.281455	0.035374	0.002634	0.679744	0.000794
157	4	4	0.420637	0.001895	0.001284	0.482353	0.093830
160	4	4	0.000156	0.004778	0.006098	0.988969	0.000000
165	4	4	0.002598	0.001047	0.000002	0.991386	0.004967
170	4	4	0.020686	0.001773	0.035062	0.873692	0.068788
185	4	4	0.162625	0.079000	0.047897	0.707752	0.002725
192	4	4	0.007306	0.007984	0.023310	0.960050	0.001349
195	5	5	0.057383	0.000002	0.000190	0.000036	0.942389
200	5	1	0.616829	0.051150	0.041096	0.002531	0.288394
201	5	5	0.000001	0.000008	0.000000	0.000003	0.999988
222	5	1	0.646708	0.007335	0.200708	0.052889	0.092360
224	5	5	0.252876	0.002969	0.004888	0.040994	0.698272
235	5	5	0.296101	0.154644	0.010588	0.019432	0.519236
246	5	5	0.000178	0.000002	0.000002	0.000000	0.999818
251	5	4	0.000001	0.000025	0.000000	0.540506	0.459468
253	5	5	0.030510	0.001203	0.000448	0.044608	0.923231
254	5	5	0.509315	0.047484	0.055618	0.053056	0.334527
257	5	5	0.475339	0.003465	0.052321	0.004316	0.464559
262	5	1	0.811513	0.001487	0.071070	0.044798	0.071132
267	5	5	0.297629	0.030103	0.081137	0.006904	0.584228

272	5	5	0.225801	0.004615	0.004473	0.004527	0.760583
274	5	5	0.468750	0.120710	0.065418	0.062166	0.282956
277	5	5	0.005235	0.000425	0.000794	0.001710	0.991837
282	5	4	0.307706	0.142311	0.035126	0.265997	0.248860
283	5	1	0.854595	0.007226	0.013029	0.019836	0.105314
288	5	5	0.008245	0.014527	0.006714	0.091802	0.878712
299	5	4	0.335223	0.058560	0.043488	0.469348	0.093380
300	5	1	0.727550	0.064504	0.113935	0.088733	0.005277
302	5	3	0.356759	0.146085	0.489629	0.005439	0.002087
303	5	5	0.005791	0.000221	0.000318	0.000174	0.993496
304	5	5	0.392597	0.017006	0.236252	0.015966	0.338179
315	5	5	0.307085	0.110242	0.017744	0.083112	0.481817
328	5	5	0.052584	0.000839	0.000264	0.079225	0.867088
331	5	5	0.174694	0.009056	0.002812	0.000272	0.813166

Tableau 1 : Exemple de fichier résultat.

De ce tableau, on en déduit une matrice de confusion, les données sont exprimées en pourcentage.

Sur la diagonale, on peut lire le pourcentage de spectres bien classés.

	Hémo désaturés	Hémo saturés	Cirr.	Hsd	Témoins
Hémo désaturés	60	00	00	10	20
Hémo saturés	10	20	10	00	65
Cirrhotiques	00	00	80	00	20
Hsd	05	0	00	80	15
Témoins	15	02	05	0	78

RÉSUMÉ

Les verres de chalcogénures sont des matériaux originaux avec un large domaine de transparence dans le moyen infrarouge, de forts indices de réfraction et de faibles énergies de phonons. Les travaux de recherche présentés ici concernent l'élaboration de fibres optiques et de couches minces en vue de leurs applications finales comme capteur.

L'élaboration de films minces du système Ge-(Ga)-Sb-S, préparés par pulvérisation cathodique et ablation laser, a été décrite. L'obtention de couches minces avec de hautes qualités morphologiques, structurales et optiques a été vérifiée par MEB, AFM, Raman, m-lines, champ proche, ... Notre choix s'est porté sur la gravure physique pour obtenir des guides canaux, les pertes optiques mesurées donnent des valeurs encourageantes entre 0,6 et 1 dB/cm. Ces résultats ouvrent la voie à des applications ciblées de type capteur, par exemple, pour lesquelles l'intégration sous forme planaire répondrait aux besoins de miniaturisation ou de robustesse.

Des fibres optiques appartenant au système Te-As-Se ont été réalisées. L'efficacité de ces fibres pour la spectroscopie infrarouge par onde évanescente a été montrée dans la région 2-12 μm et validée par son utilisation dans différentes applications. Dans le domaine de l'agro-alimentaire, le but était de détecter la présence de germes pathogènes (salmonelle, listéria, staphylocoque doré) dans des matrices alimentaires et de différencier les germes entre eux. Cette discrimination a été rendue possible par la mise au point de méthodes d'analyses statistiques, tirant le meilleur parti des spectres. Ces méthodes d'analyses ont aussi permis de mettre en évidence des modifications métaboliques pour des pathologies hépatiques (cirrhose alcoolique, hémochromatose saturée et désaturée et hépatosidérose dysmétabolique). Cette étude a été menée en collaboration avec le CHU et l'UMR 522 de l'INSERM de Rennes.

Les verres de chalcogénures se sont également révélés utiles pour mettre en œuvre des expériences de résonance plasmonique de surface (SPR). En collaboration avec l'IFREMER, la réalisation de prismes en verres de sulfures a été montrée et des résultats préliminaires sur la détection de l'accroche spécifique d'une toxine à la surface du prisme ont été obtenus.

ABSTRACT

Chalcogenide glasses are original materials with a large transparency window in the mid-infrared, high refractive index and low phonon energy. These properties allow them to be used as infrared sensors. My present work is about optical fibers and thin films development for sensors applications.

The development of thin films belonging to the Ge-(Ga)-Sb-S system, prepared by RF-sputtering or pulsed laser deposition, was described. High morphological and structural qualities of thin films were confirmed by SEM, AFM, Raman, near field, etc. Rib waveguides were produced by dry etching and their optical guiding characteristics were measured. These first results are promising for the future.

Optical fibers belonging to the Te-As-Se system were realized. The efficiency of these fibers for evanescent wave spectroscopy was demonstrated between 2 and 12 μm and validated thanks to numerous applications. In the field of the food safety, the goal was to detect pathogens in some food products and to differentiate them from each others. Discrimination was made possible thanks to statistical methods which take advantage of spectra. These statistical methods also highlight metabolic modifications in hepatic pathologies.

Chalcogenide glasses have proven to be useful for Surface Plasmonic Resonance (SPR). Prisms made of sulfide were realized and first results about specific detection of toxic molecules were obtained on the framework of a program led with Ifremer on sea food protection.