POLYPUBLIE

Microcavités à modes de galerie en polymère pour la détection de gaz

Cédric Lemieux-Leduc

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

Date	2019
Type	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis Mémoire de maîtrise/Master's thesis
URL de PolyPublie **PolyPublie URL**	https://publications.polymtl.ca/3855/
Conditions d'utilisation **Terms of use**	© Tous droits réservés / All rights reserved
Référence **Citation**	Lemieux-Leduc, C. (2019). Microcavités à modes de galerie en polymère pour la détection de gaz [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/3855/

Détails de la thèse
Thesis details

Directeurs de recherche **Advisors**	Yves-Alain Peter
Programme **Program**	Génie physique

Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Microcavités à modes de galerie en polymère pour la détection de gaz

CÉDRIC LEMIEUX-LEDUC
Département de génie physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
Génie physique
Avril 2019

© Cédric Lemieux-Leduc, 2019.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL
affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Microcavités à modes de galerie en polymère pour la détection de gaz

présenté par **Cédric LEMIEUX-LEDUC**
en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*
a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Nicolas GODBOUT, président
Yves-Alain PETER, membre et directeur de recherche
Clara SANTATO, membre

DÉDICACE

À ma famille et à Tracy

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, Yves-Alain Peter, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. D'abord en tant que stagiaire à l'été 2015, puis en tant qu'étudiant à la maîtrise il y a deux ans. Il a su me soutenir dans mes idées et a laissé un grand impact sur ma conduite en recherche.

Je souhaite également remercier mes collègues de longue date au Laboratoire de Microphotonique, Régis Guertin, Marc-Antoine Bianki et Antoine Leblanc-Hotte avec qui nous avons su nous entraider et échanger de tout et de rien. Les anciens membres du laboratoire que j'ai pu côtoyer : Philippe Jubinville, Léandro Acquaroli, Henock Demessie Yallew et les stagiaires Ugo Mahue et Violaine Godet.

Je remercie Yves-Drolet pour son aide à l'élaboration du montage d'injection de gaz. Un grand merci aux membres du Laboratoire de Microfabrication, Marie-Hélène Bernier et Christophe Clément, qui ont m'ont encadré et formé pour bien réussir chacune des étapes de fabrication des microcavités. Je remercie également le professeur Nicolas Godbout et Mikaël Leduc du Laboratoire des Fibres Optiques de m'avoir formée et donné accès au montage d'étirage de fibre pour la fabrication du grand nombre de fibres effilées pour réaliser les expériences de cette maîtrise.

Je souhaite remercier ma famille, mes amis et ma conjointe Tracy de m'avoir supporté au cours de ce projet.

Finalement, je tiens à remercier le jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail de maîtrise.

RÉSUMÉ

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est de faire la preuve de concept d'un senseur de gaz à partir de cavités à modes de galerie en polymère. Il est considéré possible d'exploiter les propriétés absorbantes d'un polymère afin d'atteindre des sensibilités élevées pour un senseur optique microfabriqué. Le principe de détection utilisé avec ces microstructures se base sur le décalage des résonances causé par une variation du parcours optique dans la cavité. Cette variation peut être générée par la combinaison d'une variation de la l'indice de réfraction et d'une variation de la géométrie du résonateur.

La configuration proposée est un microrésonateur en disque sur pilier de silicium de sorte que le polymère puisse se dilater plus facilement que dans les cavités Fabry-Pérot développées au laboratoire. Dans le cas des Fabry-Pérot, le polymère est restreint dans sa dilatation par les miroirs de silicium. Le SU-8 a été choisi comme polymère pour former le microdisque pour cette étude en raison de ses excellentes propriétés optiques et des récents travaux démontrant son utilisation pour la détection de gaz. De plus, puisqu'il s'agit d'une photorésine, le procédé de microfabrication est simplifié à une étape de photolithographie puis une gravure isotrope du silicium. Il a ainsi été possible de produire des microcavités en SU-8 pouvant atteindre un facteur de qualité de 1.58×10^5 pour une résonance se situant près de 1577 nm.

Les cavités ont été caractérisées pour déterminer les paramètres géométriques pouvant influencer la sensibilité à la concentration d'un gaz. Une étude effectuée sur des cavités avec des géométries différentes a permis de déterminer que le rapport de la sous-gravure du résonateur sur son rayon avait une influence sur sa sensibilité. La sensibilité en température et le temps de réponse ont également été étudiés.

La sensibilité des cavités en SU-8 a, par la suite, été évaluée pour une variété de composés sous phase vapeur dont l'eau, l'isopropanol, le toluène, le limonène, le 1-butanol et l'acide pentanoïque. La limite de détection a également été calculée pour ces six composés. L'acide pentanoïque a ainsi une sensibilité d'environ 23 pm/ppm et une limite de détection de 0.6 ppm comparé à l'isopropanol qui a une sensibilité de 0.07 pm/ppm et une limite de détection de 64 ppm pour des modes de résonances se situant entre 1500 et 1600 nm.

ABSTRACT

The main objective of this Master's project is to demonstrate the concept of a gas sensor using whispering gallery mode resonators in polymer. It is deemed possible to exploit the absorbent properties of a polymer in order to achieve high sensitivities for a microfabricated optical device. The detection principle used with these microstructures is based on the resonance shift caused by a variation of the optical path in the cavity. This variation can be generated by a combination of change in the refractive index and change in geometry of the resonator.

The proposed configuration is a microdisk resonator on a silicon pillar. Here, the polymer can expand more easily than in Fabry-Perot microcavities previously developed in the laboratory. For these cavities, the polymer's expansion is restricted by the silicon mirrors. The photoresist SU-8 was chosen as the polymer to form the microdisk for this study because of its excellent optical properties and recent work demonstrating its use in gas detection. Furthermore, considering the photoresist nature of SU-8, the microfabrication process is simplified at one single photolithography step and one isotropic etch of silicon. It was possible to produce microcavities in SU-8 with a quality factor up to 1.58×10^5 for a resonance near 1577 nm.

The cavities were characterized to determine the geometric parameters that could influence the sensitivity to the concentration of the analyte gas. The study of cavities with different geometries indicates that the ratio of the resonator undercut to its radius influenced its sensitivity. Temperature sensitivity and response time were also studied.

The sensitivity of SU-8 cavities was subsequently assessed for a variety of vapour-phase compounds including water, isopropanol, toluene, limonene, 1-butanol and pentanoic acid. The detection limit was calculated for these six compounds. The sensitivity for pentanoic acid is approximately 23 pm/ppm and the detection limit is 0.6 ppm, compared to isopropanol where corresponding values are 0.07 pm/ppm and 64 ppm for resonance modes between 1500 and 1600 nm.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE iii

REMERCIEMENTS iv

RÉSUMÉ v

ABSTRACT vi

TABLE DES MATIÈRES vii

LISTE DES TABLEAUX ix

LISTE DES FIGURES x

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS xiv

LISTE DES ANNEXES xv

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1
- 1.1 Mise en contexte 1
- 1.2 Méthodes de détection des gaz 2
  - 1.2.1 Senseurs thermiques 2
  - 1.2.2 Senseurs électrochimiques 3
  - 1.2.3 Senseurs mécaniques 3
  - 1.2.4 Méthodes optiques 4
  - 1.2.5 Récapitulatif 5
- 1.3 Problématique et objectifs de recherche 6
- 1.4 Plan du mémoire 7

CHAPITRE 2 THÉORIE 8
- 2.1 Cavités à modes de galerie 8
  - 2.1.1 Théorie des modes de galerie 9
  - 2.1.2 Méthodes de couplage avec des microrésonateurs 17
  - 2.1.3 Fonction de transfert avec un guide d'onde 18
  - 2.1.4 Caractéristiques des cavités à modes de galerie 20
  - 2.1.5 Couplage idéal 22

2.2 Mécanismes de détection 23
2.3 Modélisation du décalage spectral d'un microrésonateur en disque en polymère 25
2.4 Conclusion 29

CHAPITRE 3 FABRICATION ET MÉTHODOLOGIE 30
3.1 Fabrication des cavités 30
3.1.1 Choix du design et des matériaux 30
3.1.2 Le SU-8 32
3.1.3 Procédé de fabrication des cavités 35
3.2 Couplage avec les microcavités à modes de galerie 40
3.2.1 Montage optique 40
3.2.2 Fabrication d'une fibre effilée 43
3.3 Évaluation de la sensibilité d'un dispositif aux gaz 45
3.3.1 Montage d'injection de gaz 46
3.4 Conclusion 50

CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES CAVITÉS 51
4.1 Caractérisation optique 51
4.2 Dépendance de la sensibilité à l'humidité à la géométrie de la cavité 52
4.3 Sensibilité à la température 60
4.4 Temps de réponse 63
4.5 Conclusion 64

CHAPITRE 5 APPLICATION À LA DÉTECTION DE GAZ 67
5.1 Choix des composés 67
5.2 Résultats 68
5.3 Conclusion 73
5.4 Recommandations 74

CHAPITRE 6 CONCLUSION 76

RÉFÉRENCES 78

ANNEXES 89

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Avantages et désavantages des différentes catégories de senseurs de gaz. 5
Tableau 1.2 Limites de détection des différentes méthodes de détection de gaz . . 6
Tableau 2.1 Facteurs de qualité des différents types de résonateurs optiques 9
Tableau 3.1 Quelques propriétés du SU-8. 34
Tableau 4.1 Comparaison du coefficient de dilatation du SU-8 en fonction de la concentration d'humidité selon le type de structure étudié. Les coefficients volumiques $\alpha_{RH,V}$ ont été transformés en coefficients linéaires $\alpha_{RH,L}$. 59
Tableau 4.2 Comparaison du coefficient de variation d'indice de réfraction du SU-8 en fonction de la concentration d'humidité. 60
Tableau 5.1 Sensibilités S pour les composés avec la longueur d'onde λ du mode suivi, la pression de vapeur à saturation P_v du composé et la limite de détection estimée. 68
Tableau 5.2 Comparaison des sensibilités du disque avec la cavité Fabry-Pérot fonctionnalisée avec du SU-8. 70
Tableau 5.3 Comparaison des limites de détection estimées avec la littérature. . . 71
Tableau C.1 Détails des paramètres de la photolithographie 92
Tableau C.2 Détails des paramètres de la gravure avec le Plasmalab System 100 de Oxford Instruments. 93
Tableau D.1 Coefficients de l'équation d'Antoine pour quelques composés. 94
Tableau D.2 Origine des composés utilisés pour les mesures de sensibilité 94

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Types de résonateurs optiques 9
Figure 2.2 Phénomène de réflexion et de réfraction d'une onde incidente à l'interfacer entre deux milieux d'indices différents n_1 et n_2. 10
Figure 2.3 Réfraction des ondes dans une cavité circulaire. 11
Figure 2.4 Définition des variables, du référentiel et des modes TE et TM. . . . 12
Figure 2.5 Profil radial des champs pour $n_1 = 1.5$ et $n_2 = 1$. La distance radiale est relative au rayon du disque R. 15
Figure 2.6 Solutions des modes de galerie TM dans le plan polaire du disque pour différentes combinaisons de modes azimutals m et modes radiaux l. . 16
Figure 2.7 Méthodes de couplage d'une microcavité à modes de galerie. 18
Figure 2.8 Système de couplage 18
Figure 2.9 Spectre de transmission d'un guide d'onde couplé à une cavité. 21
Figure 2.10 Visualisation des différents mécanismes de détection : décalage spectral causé par la variation d'indice et de rayon de la cavité, élargissement de mode, variation de la transmission et séparation de mode. 23
Figure 2.11 Illustration des mécanismes de dilatation et de variation d'indice de réfraction causant la variation en longueur d'onde d'une cavité à modes de galerie. 26
Figure 3.1 Schéma d'un microrésonateur en disque sur pilier. 31
Figure 3.2 Simulation de la distribution du champ d'un mode de galerie dans un microdisque en SU-8 ($n_d = 1.58$) sur pilier de silicium ($n_p = 3.48$) près de 1550 nm. Le disque a un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 5 µm. 32
Figure 3.3 Structure d'une molécule de SU-8. 33
Figure 3.4 Mesure à l'ellipsomètre de la courbe de dispersion du SU-8 après exposition (SU-8 2000.5, MicroChem). Courbe noire : indice de réfraction ; courbe rouge : coefficient d'absorption 34
Figure 3.5 Procédé de fabrication des cavités. a) Gaufre initiale de silicium nettoyée au préalable. b) Étalement de la SU-8 par dépôt centrifuge. c) Exposition du SU-8 aux UVs à l'aide d'une aligneuse et d'un masque définissant les motifs puis développement du SU-8. La résine est négative donc les parties exposées se réticulent, alors que le reste est dissout par le développeur. d) Gravure isotrope du silicium pour la formation du pilier sur lequel repose un microdisque. 36

Figure 3.6 Profil de hauteur d'un disque en SU-8 après la photolithographie. . . 37
Figure 3.7 Image prise au microscope optique d'une cavité ayant un diamètre de 163.5 µm et une sous-gravure de 20.8 µm obtenue après une gravure isotrope de 10 minutes. Il est possible de voir à travers le SU-8 pour observer la taille du pilier de silicium. 38
Figure 3.8 Profil de hauteur des disques en SU-8 après une gravure isotrope de 5 minutes. 38
Figure 3.9 Images prises au MEB d'une cavité ayant un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm. 39
Figure 3.10 Images au MEB de l'effet d'une sous-gravure. En a), la sous-gravure élevée (supérieure à 30 µm) fait en sorte que le SU-8 se replie sur lui-même. En b), on parvient à former un petit pilier pour une cavité de 10 µm de rayon sans que le disque se replie sur lui-même. 40
Figure 3.11 Schéma du montage optique. 41
Figure 3.12 Montage de couplage de microcavité avec une fibre effilée. L'échantillon est fixé sur un positionneur à 5 axes et le support de la fibre effilée sur un support à 3 axes. Ce montage est placé à l'intérieur d'une boîte en acrylique pouvant être scellée pour effectuer des expériences avec des gaz. 42
Figure 3.13 Capture d'une fibre effilée couplée à une cavité en SU-8 en injectant un laser d'alignement rouge. On peut observer les pertes et la lumière faire le tour de la cavité. 43
Figure 3.14 Montage d'étirage de fibre. 44
Figure 3.15 Spectre de transmission typique d'une fibre effilée. Le creux en transmission à 1380 nm est lié à l'absorption des liens O-H dans la silice. La plage d'utilisation se situe entre 1500 et 1600 nm et très peu de pertes sont présentes dans celle-ci. 44
Figure 3.16 Méthode de mesure de la sensibilité. Pour chaque étape d'exposition, le décalage spectral $\Delta\lambda$ est mesuré lors de l'exposition d'un débit d'analyte mélangé à l'azote à une concentration Δc dont la référence est un débit d'azote pur. 45
Figure 3.17 Montage d'injection de gaz. Le design original fut de remplir une enceinte en plexiglas scellée. Le montage optique se trouve à l'intérieur. 47

Figure 3.18 Montage de couplage de microcavité avec une boîte recouvrant l'échantillon qui est connecté au tuyau d'injection de gaz. Des trous aux extrémités de la boîte permettent de laisser traverser la fibre effilée à travers la boîte. 49
Figure 3.19 Vue en coupe de la boîte d'injection en PLA. Le tuyau est branché à la boîte et le gaz est acheminé au dessus de la cavité pour maximiser l'exposition. 49
Figure 4.1 Spectre de transmission d'une cavité avec un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm. 51
Figure 4.2 Détermination du facteur de qualité du pic de résonance situé à $\lambda = 1577.165\,\text{nm}$. 52
Figure 4.3 Illustration de la dépendance de la sensibilité au rapport u/R en supposant ici que $\frac{d\epsilon}{dc}$ est positif. 53
Figure 4.4 Simulation du déplacement causé par une dilatation linéaire de 0.01% d'un disque ayant un rayon de 100 µm et une sous-gravure de 10 µm. L'échelle de couleur représente l'amplitude de déplacement dans la direction radiale. 54
Figure 4.5 Expansion du rayon à 0.01% pour plusieurs valeurs de sous-gravures. La dilatation dépend linéairement de la valeur de la sous-gravure et ne varie que très peu selon le rayon. En posant $E = 4\,\text{GPa}$ et $\nu = 0.22$. . 55
Figure 4.6 Spectre d'une cavité ayant un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm. 56
Figure 4.7 Décalage du pic à 1540 nm lors de l'exposition à une concentration de 1577 ppm d'humidité. Le décalage observé est de 642 pm. 56
Figure 4.8 Décalage du pic à 1540 nm selon les concentrations d'humidité appliquées dans le temps. 57
Figure 4.9 Courbe de sensibilité du pic à 1540 nm en fonction de la concentration d'humidité pour une cavité avec un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm. 58
Figure 4.10 Sensibilité à l'humidité des cavités en SU-8 en fonction du rapport u/R. 58
Figure 4.11 Schéma du montage optique 61
Figure 4.12 Décalage en fonction de la température appliquée à l'élément Peltier. 61
Figure 4.13 Sensibilité en température de la cavité entre 18 et 38 °C. 62
Figure 4.14 Évaluation du temps de réponse. Figure du haut : cycles d'exposition à une concentration de 1784 ppm. Figure du bas : vue agrandie du décalage au début du troisième cycle. 64

Figure 5.1 Décalage spectral en fonction de la concentration pour plusieurs gaz. a) humidité b) isopropanol c) toluène d) limonène e) butanol f) acide pentanoïque. 69
Figure 5.2 Comparaison des sensibilités obtenues. 70
Figure 5.3 Sensibilité relative des composés en fonction de la pression de vapeur. 72
Figure B.1 Schéma d'un guide d'onde plan. ρ est la définie comme la moitié de l'épaisseur du guide. 90
Figure F.1 Comparaison de la concentration mesurée par des senseurs commerciaux avec la valeur de concentration appliquée par le montage. . . . 96
Figure G.1 Valeurs de $f(E, \nu)$ en fonction du module de Young E et du coefficient de Poisson ν. 97
Figure G.2 Dépendance de $f(E, \nu)$ en fonction du module de Young E pour $\nu =$ 0.22 et 0.26. 98

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

WGM	Whispering Gallery Mode
FSR	Free Spectral Range
COV	Composé organique volatil
RIE	Reactive-Ion Etching
SCCM	Standard Cubic Centimeter
DI	De-Ionized
FWHM	Full Width at Half-Maximum
MEMS	Mechanical Electronical Microsystem
PPM	Partie par million
PPB	Partie par milliard
RPM	Rotation par minute
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
Si	Silicium
SiO_2	Oxyde de silicium
TE	Transverse électrique
TM	Transverse magnétique
SF_6	Hexafluorure de soufre
HMDS	Hezaméthyldilazane
UV	Ultraviolet
LOD	Limit of detection
MEB	Microscope électronique à balayage
PID	Proportionnel, intégral, dérivé
ICP	Inductively coupled plasma
PLA	Acide polylactique
dB	Décibel
CCD	Charge coupled device
RIU	Refractive index unit

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Développement détaillé de l'équation 2.44	89
Annexe B	Calcul de l'épaisseur pour opération monomode	90
Annexe C	Paramètres de fabrication	92
Annexe D	Informations sur les produits utilisés	94
Annexe E	Calculs d'incertitudes	95
Annexe F	Validation du montage d'injection avec l'humidité	96
Annexe G	Simulations de l'influence du module de Young et du coefficient de Poisson sur la dilatation du disque	97

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'olfaction est un sens permettant à l'homme ainsi qu'à plusieurs espèces animales de détecter la présence d'une variété de gaz, fournissant ainsi de l'information sur son environnement. Il permet entre autres de reconnaître des substances pouvant être dangereuses ou utiles à la survie. Cette fonctionnalité est possible chez l'être humain grâce à la variété de protéines réceptives olfactives se trouvant dans la muqueuse nasale, chacune ayant sa propre sensibilité par rapport à plusieurs mélanges de composés organiques volatils (COV) et inorganiques volatils. Il est ainsi estimé que l'odorat humain, basé sur plus de 128 protéines olfactives se trouvant en redondance, fournit une sélectivité suffisante pour reconnaître près de 1 000 milliards d'odeurs différentes [1].

Pour certains animaux, ce sens peut être renforcé. Par exemple, les chiens auraient dans les 220 millions de protéines olfactives. Ce grand nombre de protéines leur fournit une très grande sélectivité dans les composés détectables. Il est possible de les entraîner à identifier des composés volatils dans l'urine produits par des tumeurs, permettant de diagnostiquer des cancers chez les êtres humains [2].

Chez l'homme, le seuil de détection d'un gaz peut se situer à des concentrations faibles dans les ppb (parties par milliards) avec le sulfure d'hydrogène à 13 ppb, comme il peut se retrouver à des concentrations bien plus élevées comme pour le dioxyde de carbone qui se situe à 39 000 ppm (parties par million) [3]. Ces seuils de détection peuvent varier d'une personne à l'autre.

Malgré ces performances incroyables en termes de limites de détection et de variété de gaz détectables, plusieurs gaz ne sont pas détectables par notre sens de l'odorat. Ces gaz, dits inodores, peuvent être inoffensifs comme l'oxygène ou peuvent être dangereux comme le monoxyde de carbone. Pour détecter la présence des gaz dangereux et inodores afin de s'en protéger, des méthodes ont été développées dont l'emploi d'un canari dans les mines de charbon. Les canaris peuvent être incommodés plus rapidement que l'homme lorsqu'ils sont exposés à des concentrations élevées de monoxyde de carbone, car leur système respiratoire est beaucoup plus rapide que le nôtre. Le décès du canari alertait donc les mineurs d'une concentration trop élevée d'un gaz nocif et leur laissait en général suffisamment de temps pour évacuer. Le besoin de détecter la présence d'un gaz a mené au développement d'une grande variété de méthodes et de senseurs pour accomplir cette fonction.

1.2 Méthodes de détection des gaz

La variété de senseurs existe pour les différents objectifs qui motivent la détection d'un gaz, dont la sécurité et l'étude de ses propriétés. Un type de senseur peut être ainsi mieux adapté qu'un autre selon la situation et les objectifs à atteindre. Par exemple, un senseur de gaz dont la fonction est d'avertir des travailleurs de la présence d'un gaz dangereux doit idéalement avoir une limite de détection qui se situe sous les seuils de concentrations pouvant causer une intoxication et doit avoir un temps de réponse rapide. Pour réaliser ce senseur, il faut employer un principe de détection pouvant offrir de telles performances et l'adapter au contexte. La majorité des senseurs sont basés sur des principes thermiques, électrochimiques, mécaniques ou optiques. Ces différentes catégories offrent chacun des avantages et des désavantages par rapport aux autres. Il y a des instruments de mesure tels que les chromatographes qui sont volumineux, mais qui offrent des limites de détection inégalités comparativement aux senseurs microfabriqués qui offrent de moins bonnes performances, mais des temps de réponse beaucoup plus rapides. Il est donc préférable d'utiliser le chromatographe dans un contexte de recherche pour avoir des mesures précises, alors que les senseurs miniaturisés sont mieux adaptés dans un contexte d'application de détection de gaz pour la sécurité en industrie et pour la surveillance environnementale. Nous allons ici nous intéresser aux senseurs de gaz adaptés au dernier contexte, puisque de nombreux défis persistent pour atteindre de meilleures performances en termes de sélectivité, de sensibilité et de temps de réponse pour des senseurs pouvant rapidement offrir une information sur la présence de gaz.

1.2.1 Senseurs thermiques

Les senseurs thermiques sont basés sur la combustion du gaz pour détecter sa présence. Les lampes de sûreté furent les premiers instruments développés dans le but de donner l'alerte de la présence d'un gaz inflammable dans une mine. Aux débuts du 19^{e} siècle, des lampes constituées d'un grillage très fin étaient en mesure de confiner l'expansion d'une flamme due à la présence d'un gaz inflammable suffisamment longtemps pour que les mineurs aient le temps d'évacuer les lieux. Les senseurs thermiques d'aujourd'hui sont en général de type calorimétrique et se basent sur la mesure de la variation de la température due à la combustion d'un gaz aidée par un élément catalyseur. Ce type de senseur est surtout utilisé pour la détection de substances inflammables telles que le dihydrogène, le méthane et le monoxyde de carbone et offre un temps de réponse raisonnable [4–6]. L'analyte, ou la substance chimique que nous souhaitons mesurer, est cependant consommée par le procédé catalytique. De plus, l'élément catalyseur doit être maintenu à des températures élevées (supérieures à 100 °C) afin de fonctionner convenablement.

1.2.2 Senseurs électrochimiques

Les senseurs électrochimiques ont reçu un fort intérêt depuis plusieurs décennies. Ces senseurs se basent sur l'interaction entre un gaz et un matériau sensible dont les propriétés électriques sont modifiées au moment d'une exposition. Ces variations mènent à une modulation de la réponse électrique qui est mesurée soit par une variation de la différence de potentiel, de courant ou de résistance. Ces variations peuvent par la suite être reliées à une concentration de gaz. Ces senseurs sont parmi les plus avancés en termes d'intégrabilité pour le développement de systèmes portatifs à faible coût. Des réseaux constitués de ces senseurs peuvent être déployés pour le contrôle de qualité de l'air en milieu urbain [7].

Les oxydes métalliques permettent de faire des senseurs semi-conducteurs et ont pour avantage d'offrir une grande sensibilité de détection [8–10]. Une variété d'oxydes métalliques peut être utilisée pour la détection de gaz et peut donc permettre de développer des nez artificiels électroniques [11]. Certains sont préférables par rapport à d'autres lorsque nous souhaitons détecter un gaz en particulier et il devient alors nécessaire de considérer les propriétés électrophysiques pour faire ce choix [12]. Ces senseurs requièrent cependant en général beaucoup d'énergie, car l'élément sensible doit être maintenu à des températures élevées de 300 à 500 °C dans le cas de matériaux basés sur le l'oxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) [13].

Les transistors à effet de champ peuvent aussi être utilisés comme senseurs de gaz. La grille du transistor peut être fonctionnalisée par un revêtement organique pouvant absorber les gaz et peut ainsi moduler le courant électrique selon la concentration absorbée [14]. D'autres variétés utilisent des principes de fonctionnement différents pour être plus sensibles aux ions ou pour détecter des espèces neutres en les transformant par des réactions enzymatiques [15].

Une voie intéressante est le développement de polymères conducteurs qui ont de bonnes propriétés électriques et qui sont sensibles aux vapeurs organiques [16].

Une autre avenue prometteuse est l'emploi de nanostructures comme les nanomatériaux à base de carbone [17]. Les nanostructures offrent des propriétés électriques intéressantes, dont une plus grande mobilité de charges permettant une meilleure efficacité énergétique. Elles permettent également de plus grandes sensibilités puisqu'une plus grande surface spécifique peut être exposée aux gaz dans le cas des matériaux bidimensionnels [18] et des nanofils [19].

1.2.3 Senseurs mécaniques

Les senseurs mécaniques sont principalement basés sur les ondes acoustiques de surface et des structures mécaniques résonantes [20, 21]. Elles sont recouvertes d'un élément sensible comme une couche organique faisant changer la fréquence de résonance en fonction de la

concentration de gaz absorbée. Il est possible d'atteindre des temps de réponse sous la seconde en exploitant ce mécanisme. Les senseurs peuvent être miniaturisés et sont donc moins coûteux à produire. Toutefois, un dispositif encapsulé peut nécessiter de la microélectronique complexe pour effectuer le traitement de signal et le convertir en signal électrique. L'utilisation de résonateurs d'ondes acoustiques de surface fonctionnalisés semble être aussi une voie prometteuse pour la fabrication d'un nez artificiel ayant une bonne sélectivité et de bonnes sensibilités pour la détection de différents gaz [22].

1.2.4 Méthodes optiques

Les senseurs optiques exploitent une variété de principes de fonctionnement basés sur l'interaction de la lumière avec la matière [23,24]. Ceux-ci sont en mesure de fournir de très faibles limites de détection. Le désavantage de ces senseurs peut se retrouver dans l'instrumentation requise dont les composants et instruments optiques peuvent être coûteux. Le principe de fonctionnement le plus couramment utilisé est basé sur l'absorption de la lumière. La variation de la transmission est notamment due à l'absorption d'un gaz dans l'infrarouge [25–27].

Une autre approche est celle basée sur l'interférence de la lumière. L'interférence optique permet d'atteindre des sensibilités très élevées. Cette approche est utilisée avec des résonateurs optiques, soit des structures dont la géométrie permet de piéger efficacement la lumière pour la faire interférer avec elle-même. Des senseurs de gaz ont alors été développés à partir de cavités Fabry-Pérot [28, 29] et de cavités à modes de galerie [30]. D'autres structures optiques sont également exploitées telles que les réseaux de Bragg fibrés [31, 32] et les cristaux photoniques à deux dimensions [33].

Les résonateurs à modes de galerie sont un type de résonateur optique intéressant en raison du facteur de qualité optique élevé qu'ils peuvent produire. Les microtores et les microsphères sont notamment utilisés pour des applications d'analyse chimique avancée comme la détection de nanoparticules [34–36]. Ces structures sont cependant difficiles à encapsuler et à reproduire à grande échelle de manière fiable.

Il existe aussi une variété de géométries possibles pour générer des modes de galerie, ayant chacune des avantages et des désavantages pour des applications de détection de gaz. Les microanneaux et les microdisques sont les structures favorisées pour le développement de dispositifs intégrés, car ce sont des structures robustes et relativement simples à fabriquer [37]. Ces senseurs sont à l'origine basée sur la détection par onde évanescente où la présence d'un gaz est détectée par une variation de l'indice de réfraction du milieu. Or, cette méthode n'offre cependant pas de sélectivité dans les gaz détectables.

Un moyen de remédier à ce problème est de les fonctionnaliser avec des couches de polymère afin d'acquérir une sélectivité pour les gaz détectables et aider à augmenter la sensibilité [38–41]. Le principe de fonctionnalisation des microcavités est également exploité dans des applications de détection de biomolécules [42]. Il est également possible de combiner ces structures avec la microfluidique afin de développer des dispositifs intégrés pouvant acheminer efficacement le gaz vers le résonateur [43].

L'utilisation de polymères sur les résonateurs optiques a permis d'augmenter la sensibilité et la sélectivité de ces structures à la présence d'un composé. Une cavité Fabry-Pérot fabriquée avec des micromiroirs gravés dans le silicium a été utilisée comme senseur sélectif de gaz en insérant différents polymères tel que le polydiméthylsiloxane (PDMS) et le SU-8 dans la cavité [28,29]. Ce principe s'applique aussi aux fibres optiques où il est possible de fonctionnaliser le bout d'une fibre avec une couche en polymère former ainsi un interféromètre Fabry-Pérot [44].

1.2.5 Récapitulatif

Parmi les différentes catégories de senseurs pour la détection de gaz, les senseurs électrochimiques se démarquent, car ils ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de la facilité d'intégrer ces dispositifs à des circuits électroniques intégrés. Cet avantage a ouvert la voie vers des systèmes portatifs à faible coût. Les senseurs optiques sont intéressants, car ils peuvent être déployés dans des milieux hostiles comme des milieux ayant des champs électromagnétiques intenses pouvant causer de l'interférence et des milieux explosifs comparativement aux senseurs électrochimiques [45]. Le tableau 1.1 résume les principaux avantages et désavantages des différentes catégories de senseurs de gaz.

Tableau 1.1 Avantages et désavantages des différentes catégories de senseurs de gaz.

Type de senseur	**Avantages**	**Désavantages**
Thermique	Bon temps de réponse	Limité aux combustibles Combustion du gaz
Électrochimique	Grande littérature Variété de matériaux	Requiert beaucoup d'énergie
Mécanique	Grandes sensibilités Temps de réponse rapide	Traitement de signal complexe
Optique	Robuste dans les milieux hostiles Grandes sensibilités Temps de réponse rapide	Instrumentation complexe

Le tableau 1.2 montre des limites de détections atteintes pour les différentes catégories de senseurs. Les méthodes basées sur l'interférence de la lumière sont surtout intéressantes, car

elles permettent d'atteindre de hautes sensibilités et des faibles limites de détection.

Tableau 1.2 Limites de détection des différentes méthodes de détection de gaz

Type de senseur	Limite de détection (ppm)	Gaz	Référence
Thermique			
Calorimétrique	4	Propène	[6]
Calorimétrique	1	Toluène	[4]
Électrochimique			
Oxyde métallique	0.1	Toluène	[46]
Nanofils	0.01	NO_2	[19]
Mécanique			
Structure résonante	0.6	Xylène	[21]
Structure résonante	0.17	Humidité	[20]
Optique			
Absorption	5000	CO_2	[27]
Cristal photonique	20	CO_2	[33]
Réseau de Bragg	0.5	NO_2	[31]
Cavité Fabry-Pérot	0.005	Nitrobenzène	[44]
Microanneau	0.1	Acétone	[41]

1.3 Problématique et objectifs de recherche

Les senseurs de gaz optiques ont démontré le potentiel d'atteindre des sensibilités très faibles pour la détection de gaz en exploitant les différents mécanismes de détection basés sur l'interaction de la lumière avec la matière. Une approche intéressante pour atteindre de meilleures sensibilités et sélectivité dans les gaz détectables est l'utilisation d'un polymère dans un senseur interférentiel. Cette méthode a été étudiée précédemment dans notre laboratoire par St-Gelais [28] et Jubinville [29] en insérant des polymères différents dans une cavité Fabry-Pérot gravée dans le silicium. Leurs travaux ont montré que le mécanisme de dilatation du polymère contribuait de manière beaucoup plus significative au décalage spectral que la variation d'indice de réfraction. Or, le polymère dans la cavité Fabry-Pérot est restreint de se dilater en raison des miroirs de silicium qu'ils ne font que se déformer. La motivation de ce projet est donc d'utiliser une autre géométrie pour parvenir à laisser le polymère se dilater davantage et ainsi obtenir une meilleure sensibilité.

L'objectif de ce projet recherche est donc de faire la preuve de concept d'un senseur de gaz optique miniature dont la sensibilité est améliorée en exploitant le mécanisme de dilatation d'un polymère. L'approche choisie pour y parvenir est la fabrication de microcavités optiques à modes de galerie en polymère. Ces cavités fournissent des facteurs de qualité très élevés

qui permettent en retour d'effectuer des mesures de décalage de longueur d'onde avec une très grande précision. De plus, certaines géométries dans cette catégorie de résonateurs permettraient au polymère de se dilater plus facilement, augmentant potentiellement ainsi la sensibilité aux gaz. L'une d'entre elles est le microdisque supporté par un pilier. La dilatation du disque en polymère serait alors seulement restreinte par l'attachement du disque au pilier. Les objectifs de recherche pour ce projet sont définis par les points suivants :

1. Fabriquer une cavité à modes de galerie en polymère sur un pilier et montrer que cette géométrie améliore la sensibilité
2. Mesurer la sensibilité de la cavité à des gaz différents pour démontrer sa sélectivité

1.4 Plan du mémoire

Le chapitre suivant explique la théorie derrière les cavités à mode de galerie et des mécanismes de diffusion des gaz dans les polymères afin de dériver une expression reliant une concentration de gaz (ou quantité d'analyte) à un décalage spectral des modes de résonance optique. Par la suite, la méthode de fabrication des cavités en SU-8 est détaillée dans le chapitre 3 avec la méthodologie employée afin de déterminer leur sensibilité aux gaz. La caractérisation de ces cavités est ensuite abordée au chapitre 4 où l'effet de la géométrie des cavités sur la sensibilité y est évalué avec l'effet de la température et le temps de réponse. Finalement, avant de conclure, l'utilisation de ces dispositifs pour des applications de senseur de gaz est évaluée au chapitre 5 et la sensibilité à divers composés est mesurée dont les vapeurs d'eau, d'isopropanol. Les limites de détection associées à chaque gaz sont présentées.

CHAPITRE 2 THÉORIE

Ce chapitre vise à détailler les éléments théoriques nécessaires pour comprendre les phénomènes à l'origine du fonctionnement du dispositif. Les notions d'optique pour décrire le phénomène des modes de galerie sont d'abord abordées pour ensuite détailler les mécanismes de détection utilisés pour la détection de gaz. Afin d'être en mesure d'interpréter les résultats du senseur, ce chapitre effectue ensuite un survol de notions utiles de cinétique des gaz pour la diffusion dans les polymères et de son effet sur la variation des propriétés du polymère.

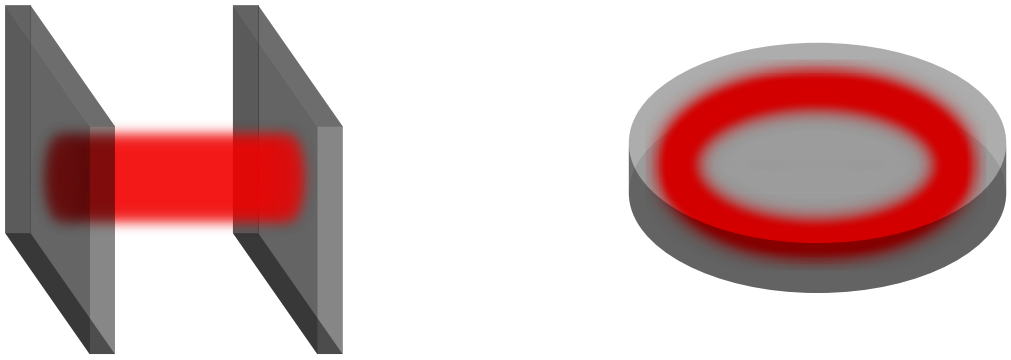
2.1 Cavités à modes de galerie

Les résonateurs optiques sont des structures qui permettent de confiner la lumière à des longueurs d'onde qui respectent une condition d'interférence constructive. Ces structures ont rapidement gagné de l'intérêt pour de nombreuses applications dont la plus notable étant l'invention du laser qui utilise une cavité Fabry-Pérot. Cette cavité est formée de deux miroirs hautement réfléchissants dans laquelle la lumière y est réfléchie continuellement. La lumière transmise dans la cavité interfère avec elle-même, formant ainsi un spectre de transmission où certaines longueurs d'onde respectent la condition de résonance constructive.

Les résonateurs optiques ne se limitent cependant pas seulement aux cavités Fabry-Pérot. Ils incluent également d'autres géométries pouvant offrir un meilleur confinement de la lumière. En effet, d'autres cavités résonantes comme les cristaux photoniques et les cavités à modes de galerie peuvent être intéressantes pour des applications en télécommunications, en optique non linéaire et en analyse chimique et biologique [47, 48]. La performance de ces cavités est évaluée par le facteur de qualité Q qui est proportionnel au temps de vie d'un photon τ à l'intérieur de la cavité à une fréquence ω.

$$Q = \omega\tau \tag{2.1}$$

Il existe plusieurs types de structures pouvant supporter des modes de galerie, dont principalement les microdisques, les microanneaux, les microtores et les microsphères [49]. Les deux dernières offrent en général parmi les facteurs de qualité les plus élevés. Un grand nombre de groupes de recherche se penche sur le cas des résonateurs à modes de galerie, car ceux-ci permettent d'atteindre des facteurs de qualité optique parmi les plus élevés avec un volume de mode optique très petit [50]. La figure 2.1 illustre une cavité Fabry-Pérot et un microdisque qui est une sorte de cavité à modes de galerie.



(a) Cavité Fabry-Pérot. (b) Cavité à modes de galerie (microdisque).

Figure 2.1 Types de résonateurs optiques

Le tableau 2.1 montre des facteurs de qualité typiques pour les différents types de résonateurs optiques.

Tableau 2.1 Facteurs de qualité des différents types de résonateurs optiques

Type de résonateur	**Facteur de qualité Q**	**Matériau**	**Référence**
Fabry-Pérot	$\sim 10^4$	Si	[51]
Cristal photonique (2D)	$\sim 10^4$	Si	[52]
Cavités à modes de galerie			
Microanneau	$\sim 10^7$	Si_3N_4	[53]
Microdisque	$\sim 10^6$	Si_3N_4	[54]
Microtore	$\sim 10^8$	SiO_2	[55]
Microsphère	$\sim 10^{10}$	SiO_2	[56]

Puisque notre dispositif est basé sur une microcavité en disque, cette section détaillera la théorie des modes de galerie et ses solutions pour cette géométrie.

2.1.1 Théorie des modes de galerie

Pour aborder la théorie derrière les cavités à modes de galerie, il est pertinent de rappeler le concept de la réfraction de la lumière qui est à l'origine du phénomène. L'indice de réfraction d'un milieu dicte son interaction avec la lumière. Lorsqu'une onde électromagnétique arrive

à une interface formée de deux milieux d'indices de réfraction différents, sa trajectoire est déviée. Ce phénomène se nomme la réfraction et suit la loi de Snell-Descartes :

$$n_1 \sin\theta_i = n_2 \sin\theta_t \tag{2.2}$$

où n_1 et n_2 sont respectivement les indices des deux milieux et où θ_i est l'angle du rayon incident, θ_r celui du rayon réfléchi et θ_t celui du rayon transmis tous définis par rapport à la normale. La figure 2.2 illustre ce phénomène.

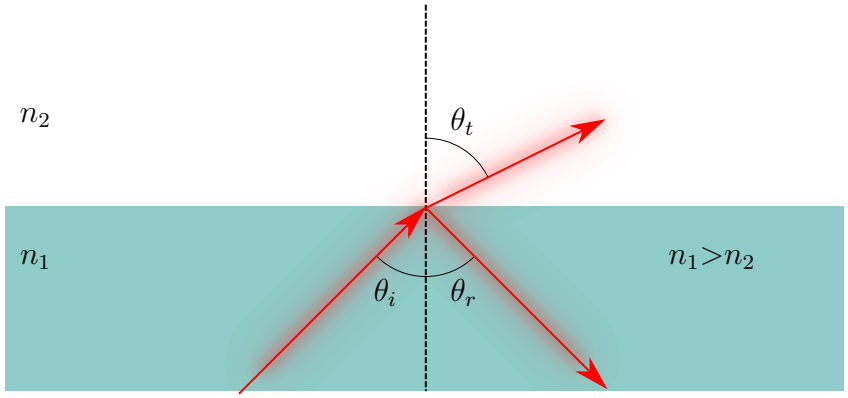


Figure 2.2 Phénomène de réflexion et de réfraction d'une onde incidente à l'interfacer entre deux milieux d'indices différents n_1 et n_2.

Dans le cas où l'indice du milieu de l'onde incidente n_1 est plus grand que n_2, il est possible que l'onde soit réfléchie vers l'intérieur à l'interface si l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique $\theta_c = \arcsin(n_2/n_1)$. Pour le cas d'une interface entre le verre ($n_1 = 1.5$) et l'air ($n_2 = 1$), cet angle est de 41.8°. Ce phénomène est la réfraction totale interne et il permet de fabriquer des structures permettant de guider la lumière, appelés guides d'onde. La fibre optique en est un exemple et est composée d'un cœur ayant un indice plus élevé que la gaine de sorte que la lumière soit confinée et guidée par le cœur.

Le nom du phénomène des modes de galerie (*whispering gallery modes*) fait référence au cas de la cathédrale Saint-Paul à Londres où il est possible, grâce aux murs parfaitement circulaires, de transmettre un son à partir du mur pouvant être entendu par une personne à l'autre extrémité de la coupole à environ 34 m de distance. Le phénomène s'explique par

les ondes acoustiques qui sont propagées et continuellement réfléchies par le mur de forme circulaire de sorte qu'elles parviennent à atteindre l'autre extrémité de la coupole. La première description de ce phénomène a été proposée par Lord Rayleigh en 1878. Il a ensuite élaboré la description du phénomène par une théorie ondulatoire pour expliquer la formation de modes de résonance acoustiques [57]. Ce phénomène s'applique aussi en optique. Dans le cas d'une structure circulaire d'indice plus élevé, une onde électromagnétique peut rester piégée dans celle-ci en raison du phénomène de réflexion totale interne comme illustré à la figure 2.3. La lumière est donc continuellement réfléchie vers l'intérieur de la cavité à l'interface du saut élevé d'indice.

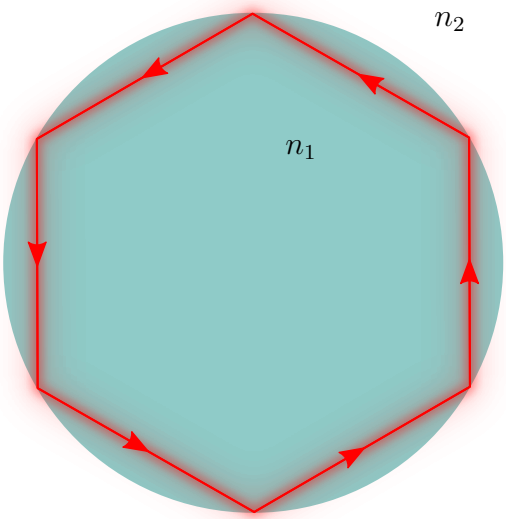
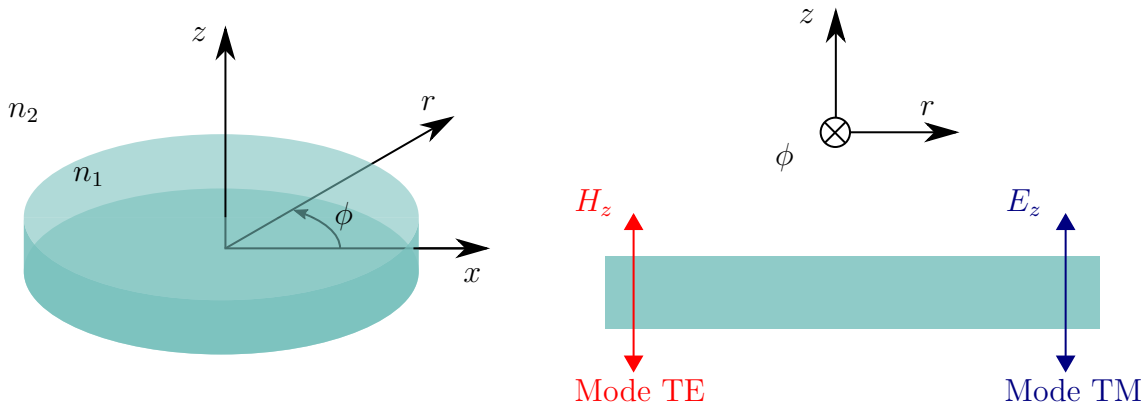


Figure 2.3 Réfraction des ondes dans une cavité circulaire.

Ce phénomène peut également être décrit au niveau de l'optique ondulatoire afin de déterminer la distribution des champs électriques et magnétiques de la lumière dans la cavité. Dans le cas d'un milieu diélectrique de forme cylindrique, le référentiel est composé d'une coordonnée radiale r, une coordonnée azimutale ϕ et une coordonnée axiale z. ϕ est défini comme étant l'angle séparant l'axe r d'un axe x quelconque. Ce référentiel est illustré à la figure 2.4a. Une onde électromagnétique a des composantes pour ses champs électrique (E_r, E_ϕ, E_z) et magnétique (H_r, H_ϕ, H_z) pour chacune de ces coordonnées .

Il existe deux types de modes : les modes transverses électriques TE (E_r, E_ϕ, H_z) où le champ électrique est dans le plan de propagation et les modes transverses magnétiques TM (H_r, H_ϕ, E_z) où le champ magnétique est dans le plan de propagation. Cette définition est illustrée à la figure 2.4b.



(a) Système d'axe du résonateur en disque.

(b) Vue en coupe du résonateur et orientation des champs H_z et E_z définissant les modes TE et TM respectivement.

Figure 2.4 Définition des variables, du référentiel et des modes TE et TM.

Soit en prenant les composantes suivantes d'un champ électromagnétique monochromatique de fréquence d'oscillation ω ($\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence de la lumière), les champs électrique $\mathbf{E}$ et magnétique $\mathbf{H}$ en coordonnées cylindriques sont :

$$\begin{cases} \mathbf{E}(r,\phi,z,t) = E(r,\phi,z)e^{-i\omega t} \\ \mathbf{H}(r,\phi,z,t) = H(r,\phi,z)e^{-i\omega t} \end{cases} \tag{2.3}$$

En prenant ces champs avec les équations de Maxwell :

$$\begin{cases} \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} = \epsilon_0 n^2 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \\ \nabla \cdot (\epsilon_0 n^2 \mathbf{E}) = 0 \\ \nabla \cdot (\mu_0 \mathbf{H}) = 0 \end{cases} \tag{2.4}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et μ_0 la perméabilité magnétique du vide, nous obtenons l'équation d'onde qui est appelée l'équation de Helmoltz :

$$\nabla^2\Omega + k^2 n^2 \Omega = 0 \tag{2.5}$$

où $k = \omega/c = \omega\sqrt{\epsilon_0\mu_0}$ est la constante de propagation et Ω est soit E ou H. Appliqué à des coordonnées cylindriques, l'équation 2.5 devient :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2 n^2\right]\Omega(r,\phi,z) = 0 \tag{2.6}$$

Cette équation peut être résolue séparément pour la partie radiale et la partie azimutale en posant que $\Omega(r,\phi,z) = \Gamma(r)\Phi(\phi)Z(z)$. La séparation des variables permet d'obtenir le système d'équations suivant :

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + k^2 n_{eff}^2 - \frac{m^2}{r^2}\right]\Gamma(r) = 0 \tag{2.7a}$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + m^2\right]\Phi(\phi) = 0 \tag{2.7b}$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} + k^2(n^2 - n_{eff}^2)\right]Z(z) = 0 \tag{2.7c}$$

où n_{eff} est l'indice effectif du mode propre de la cavité. La relation 2.7b pour la dépendance azimutale a comme solution :

$$\Phi(\phi) = e^{\pm im\phi} \tag{2.8}$$

où m est le nombre de cycles d'oscillation que le champ H_z ou E_z effectue pour parcourir la circonférence du résonateur cylindrique. Les solutions pour l'équation 2.7a sont constituées de la fonction de Bessel de première espèce $J_m(x)$ pour l'intérieur du disque et de la fonction de Hankel de premier type $H_m^{(1)}(x) = J_m(x) + iY_m(x)$ à l'extérieur du disque. Les fonctions de Hankel sont des solutions complexes composées des fonctions de Bessel de première ($J_m(x)$) et deuxième espèce ($Y_m(x)$).

$$\begin{cases} \Gamma(r) = A_m J_m(n_1 kr) & r \leq R \\ \Gamma(r) = B_m H_m^{(1)}(n_2 kr) & r > R \end{cases} \tag{2.9}$$

où R est le rayon du disque. Les conditions aux limites à respecter pour que le champ $\Gamma(r)$ soit continu à l'interface entre le disque et l'air suivantes peuvent être utilisées afin de trouver

les modes propres :

$$\Gamma_1(R) = \Gamma_2(R) \tag{2.10a}$$
$$\Gamma_1'(R) = \Gamma_2'(R) \tag{2.10b}$$

En appliquant les conditions aux limites pour la continuité du champ à l'interface entre les deux milieux, nous obtenons l'équation transcendantale pour les champs TE et TM :

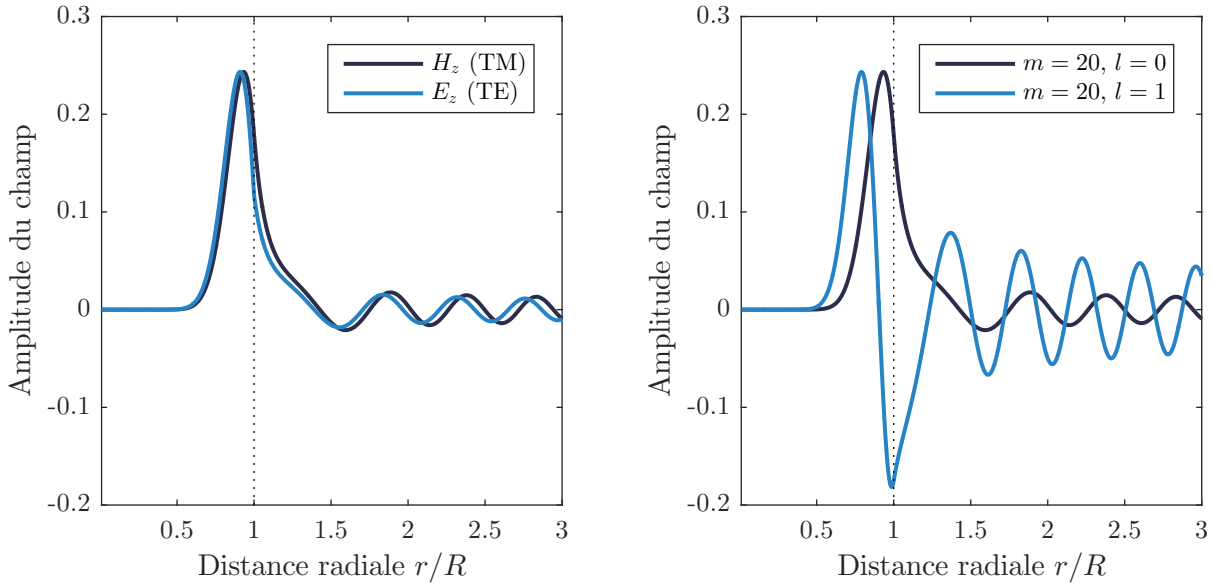
$$\frac{J_m'(\tilde{\xi})}{J_m(\tilde{\xi})} = n\frac{H_m'^{(1)}(\tilde{\xi}/n)}{H_m^{(1)}(\tilde{\xi}/n)} \qquad \text{Modes TE} \tag{2.11a}$$
$$n\frac{J_m'(\tilde{\xi})}{J_m(\tilde{\xi})} = \frac{H_m'^{(1)}(\tilde{\xi}/n)}{H_m^{(1)}(\tilde{\xi}/n)} \qquad \text{Modes TM} \tag{2.11b}$$

Avec $\tilde{\xi} = n_1\tilde{k}R$ et $n = n_1/n_2$. Le nombre d'onde $\tilde{k}$ signifie que la solution est complexe. La fréquence complexe $\tilde{\omega} = \frac{\tilde{k}}{c}$ est égale à $\omega - i\frac{\gamma}{2}$ où γ est le taux temporel de réduction de la puissance de la lumière et est égal à l'inverse du temps de vie d'un photon τ dans la cavité ($\gamma = 1/\tau$). Le facteur de qualité Q de la relation 2.1 peut donc être exprimée par la relation suivante en utilisant la partie réelle et imaginaire de $\tilde{\omega}$:

$$Q = \frac{\Re\{\tilde{\omega}\}}{2\Im\{\tilde{\omega}\}} = \frac{\omega}{\gamma} \tag{2.12}$$

et représente le nombre de cycles avant que l'énergie confinée soit dissipée par radiation [58].

Les équations 2.11a et 2.11b n'ont pas de solution analytique et doivent être résolues numériquement. Pour chaque mode azimutal m, il existe d'autres solutions qui sont les ordres radiaux supérieurs qu'on peut nommer ici l. Ce nombre peut être associé au nombre de noeuds dans le profil radial du champ TE ou TM [59]. Les figures 2.5a et 2.5b montrent des exemples de champs pour les polarisations TE et TM et pour des nombres l différents.



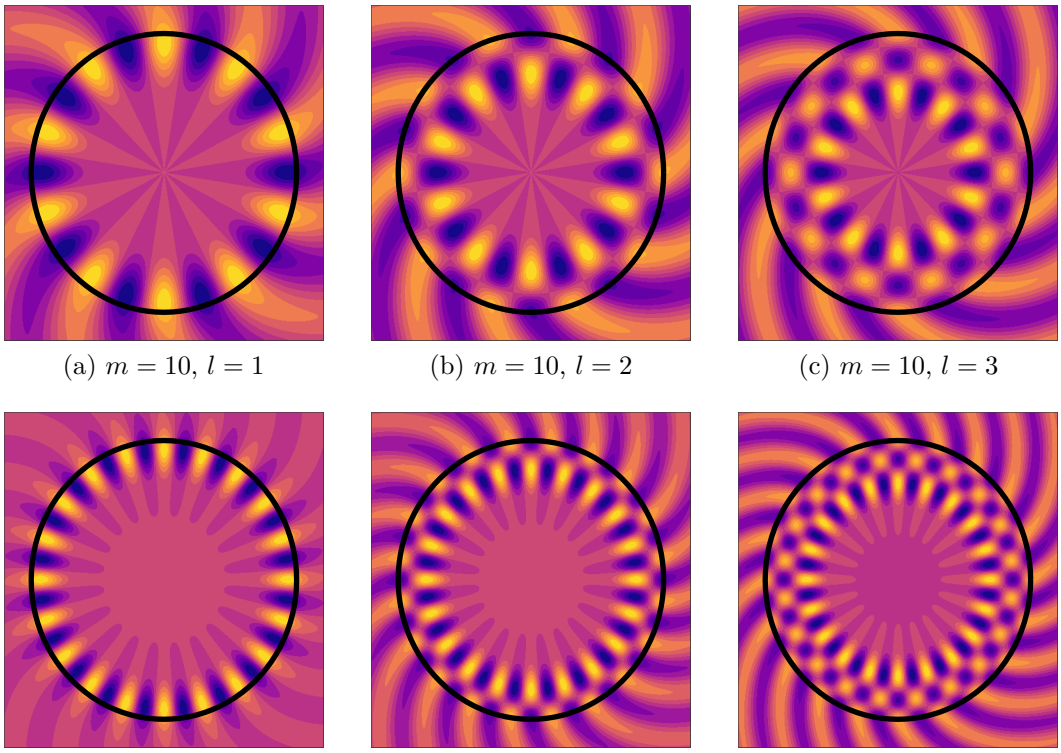
(a) Profil des champs H_z et E_z.

(b) Profil des champs TM avec $l = 0$ et $l = 1$ pour $m = 20$.

Figure 2.5 Profil radial des champs pour $n_1 = 1.5$ et $n_2 = 1$. La distance radiale est relative au rayon du disque R.

Les figures 2.6a à 2.6f sont des solutions dans le plan polaire $(\Gamma(r)\Phi(\phi))$ de modes de galerie TM avec des nombres m et l différents donc pour l'équation 2.11b.

Finalement, l'équation 2.7c représente un guide d'onde plan infini pour la direction axiale. Cette partie peut être négligée pour la résolution des solutions des modes de galerie en approximant que l'épaisseur du disque n'a pas d'effet sur la forme de ces modes. Pour considérer la partie axiale dans la résolution des modes de galerie, il faut résoudre numériquement le système d'équations [60].



(a) $m = 10$, $l = 1$ (b) $m = 10$, $l = 2$ (c) $m = 10$, $l = 3$

(d) $m = 20$, $l = 1$ (e) $m = 20$, $l = 2$ (f) $m = 20$, $l = 3$

Figure 2.6 Solutions des modes de galerie TM dans le plan polaire du disque pour différentes combinaisons de modes azimutals m et modes radiaux l.

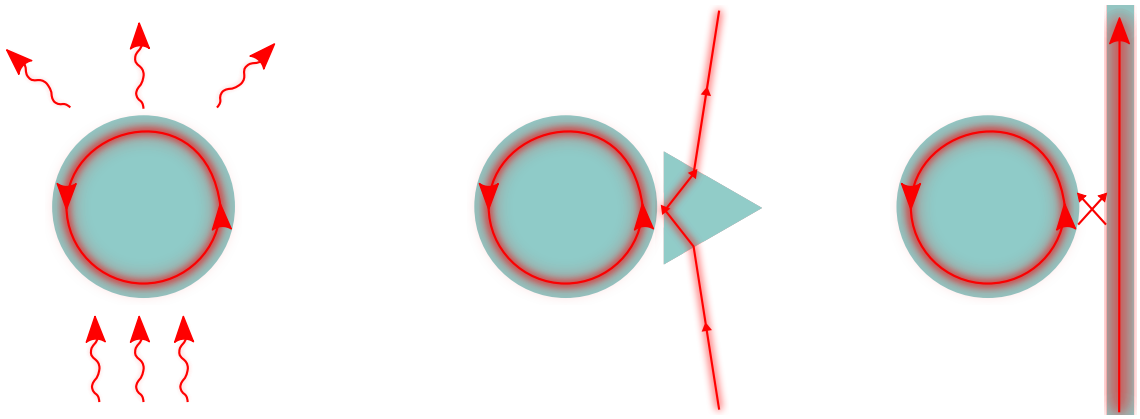
2.1.2 Méthodes de couplage avec des microrésonateurs

Pour coupler la lumière dans les cavités à modes de galerie, il existe trois principales techniques : le couplage en espace libre, le couplage à l'aide d'un prisme et le couplage avec un guide d'onde. Celles-ci sont illustrées à la figure 2.7. Elles ne sont pas restreintes aux microdisques et peuvent être appliquées aux autres géométries de cavités à modes de galerie.

La première méthode est le couplage par illumination en espace libre (figure 2.7a). Il est possible de coupler la lumière dans les cavités simplement en l'illuminant pour générer les modes de galerie. Cependant, il devient difficile de récupérer le signal qui se limite ici aux pertes par radiation. Une caméra CCD ou un spectromètre est alors requis. Cette méthode reste cependant utile pour certaines géométries difficiles à interroger comme les microgouttelettes [61].

Le prisme (figure 2.7b) est aussi utilisé afin d'avoir davantage de paramètres en disposition pour optimiser le couplage. L'utilisation d'un prisme permet de guider un faisceau lumineux de sorte qu'il soit réfracté vers le résonateur. La position et l'orientation du prisme deviennent alors des paramètres permettant d'optimiser le couplage du faisceau dans le résonateur ainsi que pour le signal de retour vers un détecteur.

Finalement, le couplage par onde évanescente à partir d'un guide d'onde s'avère être l'approche la plus efficace d'interagir avec un microrésonateur (figure 2.7c). Cette méthode permet une plus grande efficacité de couplage et donc une minimisation des pertes du système. La fibre effilée est un type de guide d'onde privilégié pour interroger des microcavités telles que des microdisques et les microsphères, car elle permet de les sonder avec une grande flexibilité que des guides d'ondes intégrés. La section 3.2 dans le chapitre suivant détaille le montage utilisé pour le couplage d'une microcavité avec une fibre effilée.



(a) Illumination en espace libre. (b) Utilisation d'un prisme. (c) Utilisation d'un guide d'onde.

Figure 2.7 Méthodes de couplage d'une microcavité à modes de galerie.

2.1.3 Fonction de transfert avec un guide d'onde

Le couplage d'un guide d'onde avec une cavité circulaire peut être modélisé par le système d'équations 2.13 dont le système est schématisé à la figure 2.8.

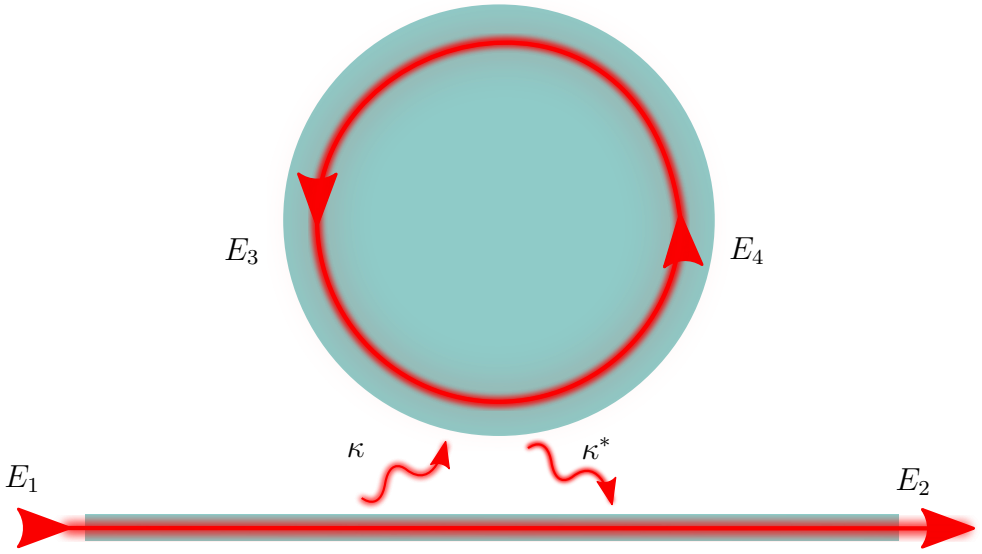


Figure 2.8 Système de couplage

$$\begin{bmatrix} E_4(\omega) \\ E_2(\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} t & i\kappa \\ i\kappa^* & t \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_3(\omega) \\ E_1(\omega) \end{bmatrix} \tag{2.13}$$

où E_1 et E_2 sont les amplitudes des signaux incident et transmis du guide d'onde à une fré-

quence ω et E_3 et E_4 les amplitudes du champ dans le résonateur avant et après couplage [58]. Le coefficient κ est une constante permettant de décrire l'échange d'amplitude d'un mode du guide d'onde vers un mode de galerie de la cavité. Cet échange provient d'un recouvrement des champs évanescents de ces deux modes. Le coefficient κ pour deux modes quelconques se propageant dans la direction de propagation x est défini par :

$$\kappa(x) = \kappa^*(x) = \frac{k^2}{2\sqrt{|\beta_1\beta_2|}} \int_{A_\infty} (n^2(x,y,z) - \bar{n}^2(x,y,z))\vec{E}_1^*(x,y,z)\vec{E}_2(x,y,z)dA \tag{2.14}$$

où $\vec{E}_1^*(x,y,z)$ et $\vec{E}_2(x,y,z)$ sont les amplitudes des deux modes couplés et β_1 et β_2 leurs constantes de propagation respectives ($\beta = n_{eff}k$). $n(x,y,z)$ et $\bar{n}(x,y,z)$ sont les profils d'indice perturbé et non perturbé dans la section du guide et du résonateur. A est la section du champ perpendiculaire à la direction de propagation x. En intégrant $\kappa(x)$ sur x, nous obtenons le coefficient de couplage total κ.

$$\kappa = \kappa^* = \int_{-\infty}^{\infty} \kappa(x)e^{-i\Delta\beta x}dx \tag{2.15}$$

où $\Delta\beta = \beta_1 - \beta_2$. Le coefficient t représente la fraction d'amplitude non transmise et respecte la condition $t^2 = 1 - \kappa^2$. À partir du système 2.13, nous pouvons déduire le champ résultant après un tour complet de la cavité :

$$E_3 = ae^{ik2\pi R}E_4 = ae^{i\phi}E_4 \tag{2.16}$$

où R est le rayon de la cavité et a est la transmission de la lumière après un seul tour dans la cavité. La propagation dans la cavité cause un déphasage $\phi = k2\pi R$.

À partir du système d'équations 2.13 et de la relation 2.16, il est possible d'obtenir le rapport de l'amplitude du mode dans le résonateur et de l'amplitude du signal incident dans le guide d'onde :

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{i\kappa ae^{i\phi}}{1 - tae^{i\phi}} \tag{2.17}$$

Le rapport d'intensité B entre le signal incident et le signal transmis dans la cavité peut être déterminé en prenant la norme de la relation 2.17 au carré :

$$B = \left|\frac{E_3}{E_1}\right|^2 = \frac{(1-t^2)a^2}{1-2at\cos\phi + t^2a^2} \tag{2.18}$$

Ce rapport représente l'accumulation de l'intensité, aussi appelé *buildup*, et est maximal lorsque le déphasage ϕ est égal un multiple de 2π [58]. Pour $\phi = m2\pi$, $m = 0, 1, 2, \ldots$ et $a = 1$, le maximum de ce rapport B_{Max} donne :

$$B_{Max} \to \frac{1+t}{1-t} \approx \frac{4}{\kappa^2} \tag{2.19}$$

Par la suite, le rapport des amplitudes entre le signal incident et transmis du guide d'onde est :

$$\frac{E_2}{E_1} = i\kappa\frac{E_3}{E_1} + t \tag{2.20}$$

En insérant la relation 2.17, ce rapport devient :

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{t - ae^{i\phi}}{1 - tae^{i\phi}} \tag{2.21}$$

Finalement, la transmission du guide d'onde couplé à la cavité peut être déterminée en prenant la norme de la relation précédente 2.20 au carré :

$$T = \left|\frac{E_2}{E_1}\right|^2 = 1 - \frac{a_0}{1 + F\sin^2(\phi/2)} \tag{2.22}$$

où $a_0 = \frac{(1-t^2)(1-a^2)}{(1-ta)^2}$ et $F = \frac{4ta}{(1-ta)^2}$ [59].

2.1.4 Caractéristiques des cavités à modes de galerie

En balayant la longueur d'onde injectée dans le guide d'onde couplé à la cavité, nous obtenons un spectre de transmission où nous pouvons observer des modes de résonances. La figure 2.9 illustre le spectre de transmission modélisé par la relation 2.22 en fonction de la longueur d'onde λ.

La position de ces modes peut être déduite par la condition suivante :

$$\lambda_m = \frac{2\pi n_{eff} R}{m} \tag{2.23}$$

où λ_m est une longueur d'onde respectant la condition d'interférence constructive. Un multiple

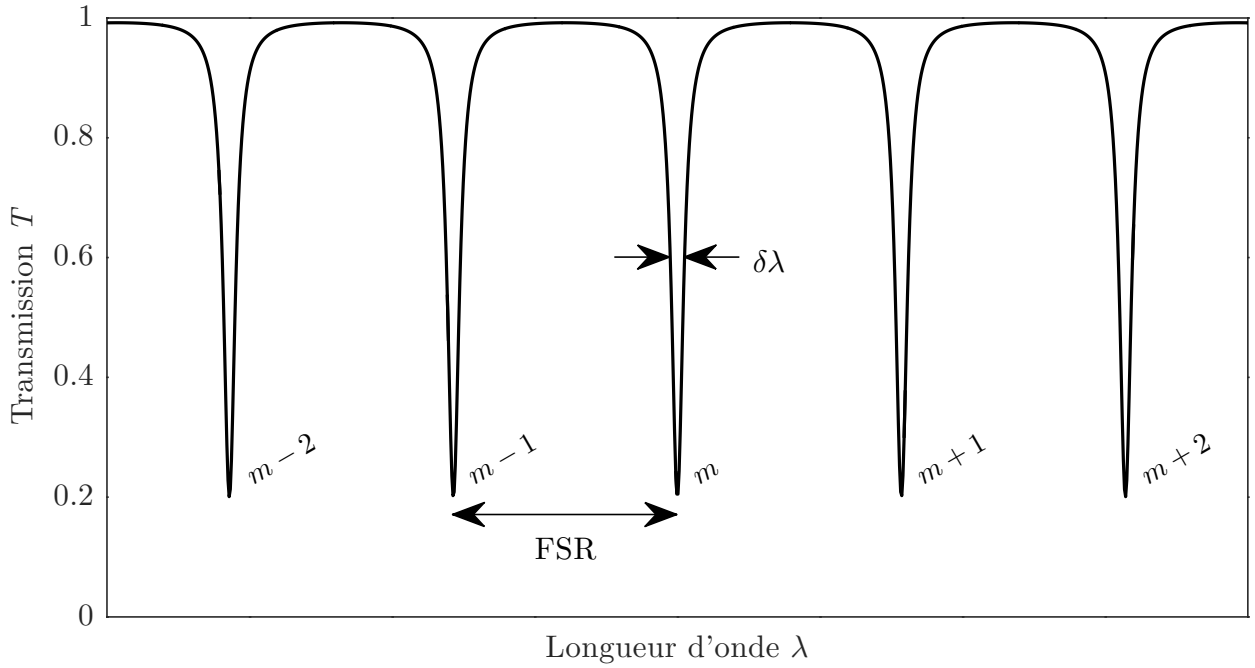


Figure 2.9 Spectre de transmission d'un guide d'onde couplé à une cavité.

m de celle-ci doit être égal au parcours optique de la cavité, qui est ici la circonférence optique avec n_{eff} l'indice effectif du mode et R le rayon de la cavité. La résonance a donc lieu lorsque la lumière, après avoir effectué un tour complet, interfère avec elle-même de manière constructive.

L'intervalle spectral libre FSR (*Free Spectral Range*) est défini par l'espacement entre deux modes et peut être estimé par la relation suivante :

$$FSR = \lambda_m - \lambda_{m+1} = \frac{\lambda_m \lambda_{m+1}}{2\pi R n_{eff}} \approx \frac{\lambda^2}{2\pi R n_{eff}} \tag{2.24}$$

Dans le cas d'un signal qui est constitué d'une enveloppe de plusieurs ondes monochromatiques, un battement peut se produire faisant en sorte que l'enveloppe se déplace à une vitesse de groupe v_g ($v_g = \frac{d\omega}{dk}$) qui est différente de la vitesse de phase d'une onde v_ϕ ($v_\phi = \omega/k$). L'indice de groupe peut alors être défini à partir de la vitesse de groupe par $n_g = c/v_g$. L'indice de réfraction d'un matériau est normalement dépendant de la longueur d'onde. Il est alors possible de retrouver que l'indice de groupe n_g s'exprime par $n_g = n - \lambda \frac{dn}{d\lambda}$. L'intervalle spectral libre peut alors être exprimé avec l'indice de groupe par :

$$FSR \approx \frac{\lambda^2}{2\pi R n_g} \tag{2.25}$$

À partir des pics de résonances d'un spectre en transmission, il est possible d'évaluer le facteur de qualité Q des relations 2.1 et 2.12 en mesurant la largeur à mi-hauteur du pic $\delta\lambda$ à la position λ avec la relation suivante [62] :

$$Q = \omega\tau = \frac{\lambda}{\delta\lambda} \tag{2.26}$$

Le facteur de qualité observé dans le spectre n'est pas uniquement le facteur de qualité associé à la cavité. En effet, le facteur de qualité tient compte de plusieurs mécanismes, dont l'absorption du matériau (Q_{abs}), les pertes par radiation (Q_{rad}) et la diffusion à la surface (Q_{ds}). Ces mécanismes sont associés au facteur de qualité intrinsèque de la cavité (Q_{int}) qui dépend donc principalement du confinement des modes, des propriétés du matériau et de la qualité de la surface. Un autre terme intervient lorsque la cavité est couplée à un guide d'onde pour sonder les modes de galerie et il est associé aux pertes par couplage (Q_c). Un autre terme de pertes causées par la contamination de la surface par des particules Q_{cont} peut également modifier le facteur de qualité total.

$$\frac{1}{Q_{Total}} = \frac{1}{Q_{rad}} + \frac{1}{Q_{abs}} + \frac{1}{Q_{ds}} + \frac{1}{Q_c} + \frac{1}{Q_{cont}} \tag{2.27}$$

Parmi ces différents mécanismes, il est crucial que l'absorption du matériau soit minimale aux longueurs d'onde d'intérêt. Le facteur de qualité lié aux pertes par absorption du matériau est donné par [63] :

$$Q_{abs} = \frac{2\pi n_{eff}}{\alpha\lambda} \tag{2.28}$$

où α est l'absorption du matériau.

2.1.5 Couplage idéal

Il y a trois régimes dictant la qualité du couplage : les régimes critique, sous-critique et sur-critique. Le régime de couplage critique a lieu lorsque les pertes par couplage sont égales aux pertes intrinsèques ($Q_c = Q_{int}$). Ainsi, selon l'équation 2.29, la transmission est nulle pour ce cas-ci. Les cas de couplage sous-critique et sur-critique correspondent respectivement aux cas où les pertes par couplage sont supérieures ($Q_c > Q_{int}$) et inférieures ($Q_c < Q_{int}$) aux

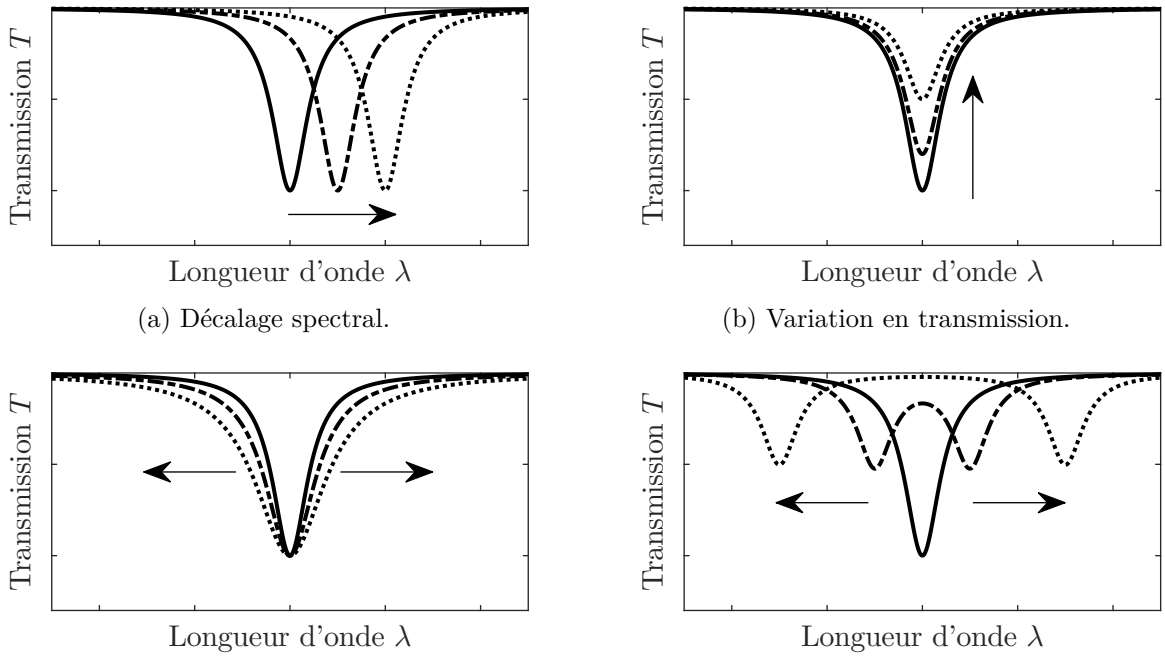
pertes intrinsèques. L'influence des pertes par couplage par rapport aux pertes intrinsèques sur la transmission d'un pic T peut être modélisée par la relation suivante [64] :

$$T = \left| \frac{1 - Q_c/Q_{int}}{1 + Q_c/Q_{int}} \right|^2 \tag{2.29}$$

2.2 Mécanismes de détection

Les cavités à modes de galerie ont gagné beaucoup d'intérêt depuis les dernières années pour le développement de senseurs optiques [30,65,66]. Grâce aux hauts facteurs de qualité qu'offrent ces structures, il est possible d'effectuer la détection de nanoparticule unique [34, 36, 67].

Il y a quatre principaux mécanismes de détection utilisés avec les microrésonateurs optiques : le décalage spectral, la variation en intensité, l'élargissement de mode puis la séparation de mode. Les variations mesurées à l'aide de ces mécanismes peuvent être reliées ensuite par une quantité de contaminants causant cet effet. Ces mécanismes de détection sont illustrés à la figure 2.10.



(a) Décalage spectral.

(b) Variation en transmission.

(c) Élargissement du mode.

(d) Séparation de mode.

Figure 2.10 Visualisation des différents mécanismes de détection : décalage spectral causé par la variation d'indice et de rayon de la cavité, élargissement de mode, variation de la transmission et séparation de mode.

Décalage spectral

Le décalage spectral des modes (Figure 2.10a) est associé à une modification du parcours optique de la cavité. En effet, lorsque l'indice de réfraction et la géométrie sont modifiés, la condition d'interférence de l'équation 2.23 pour un mode m est alors respectée pour une longueur d'onde différente $\lambda + \Delta\lambda$. À partir de cette relation, il est possible de retrouver le décalage $\Delta\lambda$ qui est donné par :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta n}{n} \tag{2.30}$$

où ΔR et Δn sont respectivement la variation du rayon de la cavité et la variation de l'indice de réfraction. La variation du rayon revient à une variation de la circonférence de la cavité qui est associée au parcours optique. Pour la majorité des senseurs, cette contribution est souvent négligée puisque le matériau se dilate en général très peu par rapport aux variations d'indice de réfraction. La variation d'indice de réfraction vient techniquement d'une variation de l'indice de la cavité, mais peut également être une variation d'indice dans le milieu autour de la cavité pouvant ainsi faire changer l'indice effectif. L'attachement de particules sur la surface des microrésonateurs peut aussi causer un décalage spectral à cause de la polarisabilité des particules [68].

Une méthode de détection d'analyte couramment populaire est la détection par onde évanescente de guides d'onde. Une présence d'analyte sur la surface d'un guide d'onde se traduit par une variation d'indice et provoque ainsi une variation de l'indice effectif.

Ce mécanisme de détection offre l'avantage de ne pas dépendre de l'efficacité de couplage de la lumière dans la cavité puisqu'il reste possible de déterminer la position du mode même s'il y a une grande variation de l'intensité ou un élargissement du mode.

Variation d'intensité

En plus de provoquer une variation de l'indice effectif, la variation de l'indice de réfraction dans l'air causé par la présence d'un gaz près de la cavité peut également faire une variation du coefficient de couplage. Cette variation se traduit par une augmentation ou une diminution de la puissance transmise dans la cavité par couplage et donc une variation dans l'intensité des modes de résonances en général (Figure 2.10b). Les dispositifs en microanneaux couplés à des guides d'onde intégrés exploitent en majorité ce principe [37].

Élargissement de mode

L'attachement d'une particule à la surface d'une cavité cause une contamination et fait ainsi réduire le facteur de qualité. Il est possible de se fier à la largeur du mode pour tenter de quantifier cette contamination (Figure 2.10c). Ainsi, pour un système où le couplage est hautement stable, il est possible de faire la détection de nanoparticules et de microorganismes en exploitant ce phénomène [69]. Cette méthode ne dépend pas du bruit de la source laser ni des variations environnementales, mais l'efficacité du couplage peut causer du bruit dans la détermination de la largeur à mi-hauteur.

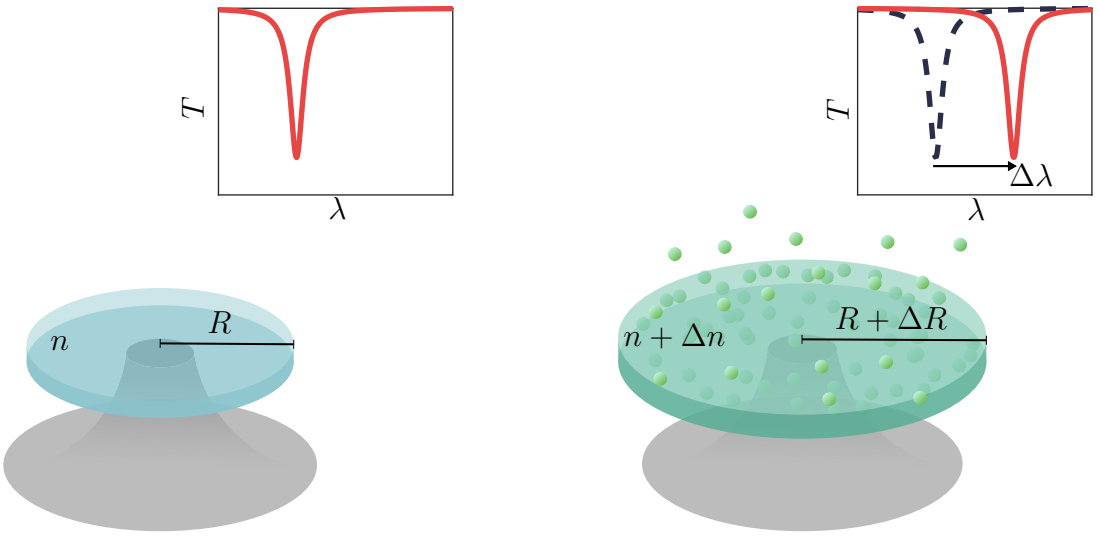
Séparation des modes

Avec cette méthode, la lumière se propage dans le sens horaire et antihoraire dans une cavité. Ces deux directions ont les mêmes conditions de résonance et donc les mêmes longueurs d'onde de résonance. Lorsqu'une particule s'attache à la surface, la lumière est réfléchie dans le sens opposé par la particule, faisant interférer ces modes et lever la dégénérescence créant une séparation du mode observé en deux modes ((Figure 2.10d)). Ce phénomène a surtout lieu lors de l'attachement de certaines nanoparticules [34,67]. Ce mécanisme est donc très sensible aux sources de bruit et de contamination et requiert donc des conditions expérimentales très stables.

2.3 Modélisation du décalage spectral d'un microrésonateur en disque en polymère

Le mécanisme choisi pour la détection de gaz avec le microrésonateur est la mesure du décalage spectral puisqu'il tient compte de deux mécanismes : la dilatation du polymère et la variation de l'indice de réfraction. La figure 2.11 illustre ces deux mécanismes où le disque subit une dilatation caractérisée par un agrandissement du rayon ΔR et une variation de l'indice de réfraction Δn lors d'une exposition à une concentration de gaz. Selon la relation 2.30, ces variations causent un décalage en longueur d'onde $\Delta\lambda$ dans le spectre de transmission du résonateur.

Il est pertinent de bien comprendre les concepts et les modèles à l'origine de ces mécanismes pour être en mesure de déterminer quels sont les principaux paramètres pouvant affecter leur amplitude.



(a) État inital sans exposition à un gaz.

(b) État après une exposition à un gaz.

Figure 2.11 Illustration des mécanismes de dilatation et de variation d'indice de réfraction causant la variation en longueur d'onde d'une cavité à modes de galerie.

Diffusion dans les polymères et phénomène de dilatation

Puisqu'il est estimé que le mécanisme le plus important est l'absorption d'un gaz par le résonateur en polymère, il est pertinent de bien comprendre comment la concentration évolue dans la structure. La diffusion est le phénomène où des particules issues d'un milieu à forte concentration de celles-ci ont tendance à se déplacer vers des milieux ayant des concentrations plus faibles. La constante de diffusion D est un taux permettant de relier le flux de particules F au gradient de la concentration c :

$$F = -D\nabla c \tag{2.31}$$

Cette relation est la première loi de Fick. Une seconde loi permet de décrire l'évolution de la concentration dans le temps à partir du laplacien :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c \tag{2.32}$$

Les solutions à cette relation ne sont pas nécessairement triviales selon les conditions frontières imposées. De plus, la constante de diffusion peut être fonction de la concentration. Pour le

cas d'un microrésonateur en disque mince, le problème peut être modélisé par une couche mince d'une épaisseur h dont les particules peuvent diffuser dans le polymère à partir des deux côtés du disque. On considère également une concentration infinie à partir de la source. La solution de Crank et Park pour déterminer la quantité de particules absorbées [70] est donnée par :

$$M(t)_{abs} = M_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 D\pi^2 (t - t_0)}{h^2}\right)\right] \tag{2.33}$$

où $M(t)_{abs}$ est la quantité de diffusants dans le polymère au temps t et M_∞ la quantité atteinte après un temps infini.

Pour un système à l'équilibre où l'analyte diffuse dans l'air et le polymère, le coefficient de partition K_{p-a} permet de relier les concentrations d'analyte dans le polymère c_{poly} et dans l'air c_{air} à l'aide de la relation suivante :

$$K_{p-a} = c_{poly}/c_{air} \tag{2.34}$$

Ce coefficient de partition est propre à chaque combinaison d'analyte et de polymère et est déterminé expérimentalement [71]. Pour un coefficient élevé (plus grand que 1), l'analyte se retrouve donc dans le polymère avec une concentration plus élevée que dans l'air. Les matériaux avec des coefficients K_{p-a} sont intéressants pour des applications où il est souhaitable d'accumuler une grande quantité d'analyte. Avec la méthode de microextraction en phase solide, des fibres en silice fondue sont utilisées pour extraire des traces d'analyte dans un milieu liquide ou gazeux [72].

Sachant que la concentration dans le polymère diffère de celle dans l'air, un modèle a été développé par St-Gelais et al. pour estimer la fraction volumique de l'analyte ϕ_a dans le polymère [28].

$$\phi_a = K_{p-a} \frac{PV_m}{RT} c_{air} \tag{2.35}$$

où P est la pression dans l'air, T la température, V_m le volume molaire en phase liquide de l'analyte et c_{air} la concentration (volume/volume) de l'analyte dans l'air. La dilatation du volume du polymère ΔV peut alors être associée à cette fraction volumique :

$$\frac{\Delta V}{V} = \Delta\phi_a \tag{2.36}$$

où V est le volume initial du résonateur en polymère. À partir des deux dernières relations, il est possible de constater que la dilatation ΔV est proportionnelle à la concentration de gaz dans l'air c_{air}.

Variation de l'indice de réfraction

La diffusion de l'analyte dans le polymère crée un mélange modifiant l'indice de réfraction du résonateur. Il existe un certain nombre de modèles permettant de prédire l'indice de réfraction final d'un mélange de deux composés [73] dont une relation dérivée de la relation de Lorentz-Lorenz (équation 2.37) et la relation de Gladstone-Dale (équation 2.38) :

$$\frac{n_{Mix}^2 - 1}{n_{Mix}^2 + 2} = \phi_1 \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) + \phi_2 \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \tag{2.37}$$

$$n_{Mix} - 1 = \phi_1 \left(n_1 - 1 \right) + \phi_2 \left(n_2 - 1 \right) \tag{2.38}$$

où n_{Mix} est l'indice de réfraction du mélange et n_i et ϕ_i l'indice de réfraction et la fraction volumique de chaque composé d'indice $i = 1$ et 2 respectivement. Un autre modèle est l'utilisation des polarisations molaires P_A et P_P pour l'analyte et le polymère respectivement [74] :

$$P = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} \tag{2.39}$$

où α est la polarisabilité de la molécule. En utilisant l'équation de Clausius-Mossotti, il est possible de relier ces paramètres à l'indice de réfraction pour l'analyte et le polymère :

$$P_A = \frac{n_A^2 - 1}{n_A^2 + 2} \frac{M_A}{\rho_A} \tag{2.40}$$

$$P_P = \frac{n_P^2 - 1}{n_P^2 + 2} \frac{M_P}{\rho_P} \tag{2.41}$$

où n, M et ρ sont l'indice de réfraction, la masse molaire et la densité avec les indices A et P pour les associer à l'analyte et au polymère respectivement. En supposant que les interactions intermoléculaires à la polarisation molaire du mélange sont négligeables et que les polarisations molaires des deux composés sont additives, la polarisation molaire du mélange P_{Mix} peut être déterminée par :

$$P_{Mix} = X_A P_A + (1 - X_A) P_P \tag{2.42}$$

où X_A est la fraction molaire de l'analyte. L'équation de Lorentz-Lorenz s'applique alors aussi pour le mélange :

$$\left(\frac{n_{Mix}^2 - 1}{n_{Mix}^2 + 2}\right) \frac{M_{Mix}}{\rho_{Mix}} = X_A P_A + (1 - X_A) P_P \tag{2.43}$$

où n_{Mix}, M_{Mix} et ρ_{Mix} sont l'indice de réfraction, la masse molaire et la densité du mélange. À partir d'un développement détaillé à la l'annexe A, il est possible de retrouver la relation suivante pour déterminer l'indice de réfraction du mélange en fonction de la fraction molaire de l'analyte :

$$n_F = \sqrt{\frac{X_A M_A + (1 - X_A) M_P + 2\rho_P (1 + \frac{M_A}{M_P} \frac{X_A}{1 - X_A})(X_A P_A + (1 - X_A) P_P)}{X_A M_A + (1 - X_A) M_P - \rho_P (1 + \frac{M_A}{M_P} \frac{X_A}{1 - X_A})(X_A P_A + (1 - X_A) P_P)}} \tag{2.44}$$

2.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de couvrir la théorie requise pour comprendre le fonctionnement des microcavités qui seront au cœur des prochains chapitres. La théorie des modes de galerie a été survolée pour le cas des microdisques ainsi que les différents mécanismes de détection. Les modèles présentés dans la dernière section ont été mentionnés pour mieux comprendre les paramètres pouvant affecter les mécanismes derrière le principe de fonctionnement des dispositifs.

CHAPITRE 3 FABRICATION ET MÉTHODOLOGIE

Dans ce chapitre, le procédé de fabrication des microcavités et la méthodologie permettant d'évaluer la sensibilité aux gaz sont décrites. Les éléments utiles à la réalisation de ces deux segments sont ainsi détaillés. Pour la fabrication des microcavités, il est alors pertinent d'effectuer un survol des justifications concernant le choix de la géométrie et du polymère, suivi des principes derrière les étapes de microfabrication. Pour l'évaluation de la sensibilité aux gaz, les éléments du montage optique et du montage d'exposition à un gaz y sont expliqués.

3.1 Fabrication des cavités

La fabrication des cavités nécessite avant tout un choix judicieux des matériaux et de design afin de s'assurer d'atteindre les objectifs de recherche. Il faut que ces structures soient en mesure de supporter des modes de galerie avant de pouvoir mesurer leur sensibilité aux gaz. Cette section fournit les justifications menant au choix de fabriquer des microdisques en SU-8 sur silicium et détaille les étapes du procédé de fabrication.

3.1.1 Choix du design et des matériaux

Le premier objectif de ce projet est de fabriquer un résonateur à modes de galerie en polymère afin de maximiser le mécanisme de dilatation du polymère dû à l'absorption d'un gaz. Il est donc préférable de choisir une géométrie de résonateur avec un attachement minimal au substrat ou à un support. Ces conditions limitent les choix aux disques sur pilier et aux microsphères. Malgré que les microsphères peuvent fournir de hauts facteurs de qualité, la fabrication de microrésonateurs en disque sur pilier est simple et relativement reproductible par rapport aux microsphères. La figure 3.1 illustre les paramètres géométriques du résonateur où R est le rayon du disque, u est la sous-gravure délimitée par le rayon du pilier R_p et le rayon du disque ($R = R_p + u$) et h est l'épaisseur du disque.

Tel que vu dans la section 2.1.1, un résonateur doit être composé d'un matériau dont l'indice de réfraction est supérieur à celui du milieu qui l'entoure pour que la lumière reste confinée par réfraction totale interne. Il est également pertinent que les pertes optiques du polymère soient minimales pour atteindre un temps de vie élevé pour un photon dans la cavité et ainsi permettre à la résonance d'atteindre un haut facteur de qualité.

Plusieurs méthodes sont possibles pour former des microcavités sur pilier et en polymère dont la lithographie molle (*Soft lithography*) [75], la polymérisation à deux photons [76] et la

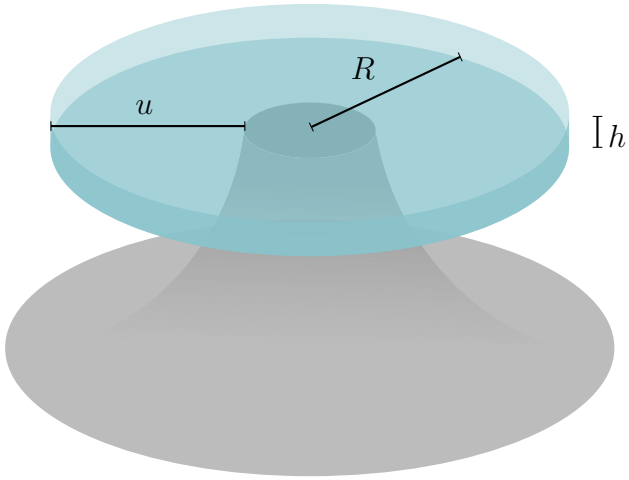


Figure 3.1 Schéma d'un microrésonateur en disque sur pilier.

déposition par jet d'encre [77]. La photolithographie et la lithographie à faisceau d'électrons peuvent être utilisées pour définir les motifs du disque à partir d'une couche en polymère pour ensuite effectuer une gravure sélective du substrat pour former le pilier. C'est à l'aide de la photolithographie qu'une équipe de l'Institut de technologie de Karlsruhe est parvenue à fabriquer des microrésonateurs en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur pilier de silicium [78].

Il est aussi nécessaire que le polymère formant le résonateur soit en mesure d'interagir avec une grande variété de gaz sans trop se dégrader. Selon des résultats liés à la fonctionnalisation de cavités Fabry-Pérot avec des polymères pour développer un senseur de gaz [29], le SU-8 est un polymère qui est sensible à une variété de gaz tel que les vapeurs de toluène, d'acide pentanoïque et de limonène. Cette résine photosensible est également sensible à l'humidité et cet effet a été largement étudié dans la littérature pour soit évaluer son influence sur la résolution de l'étape de photolithographie ou pour l'exploiter et en faire un senseur d'humidité [79]. Elle est également très résistante chimiquement, faisant de cette résine un choix idéal pour former un résonateur. Des résonateurs en disques intégrés sur un substrat ont été fabriqués pour développer un senseur d'humidité [80].

Finalement, puisque le SU-8 est une photorésine résistante, il est possible de fabriquer des microdisques en SU-8 sur des piliers de silicium en effectuant une gravure isotrope du substrat sous des disques définis par photolithographie. En effet, pour des disques sur pilier, il est possible que le pilier soit constitué d'un matériau d'indice de réfraction supérieur à l'indice

du disque. Le premier mode radial est généralement confiné à l'extrémité du disque par l'air dépendamment de la sous-gravure u. Cela permet également de filtrer les modes radiaux d'ordre supérieur dont le profil du mode est suffisamment proche pour coupler dans le pilier plutôt que dans le résonateur [81]. La figure 3.2 illustre le profil d'un mode confiné dans un résonateur en SU-8 ($n_d = n_{SU-8} = 1.58$ à 1550 nm) avec un pilier en silicium ($n_p = n_{Si} = 3.48$ à 1550 nm). Des sous-gravures égales ou supérieures à 5 µm devraient être suffisantes pour que les modes de galerie puissent être excitées dans le résonateur.

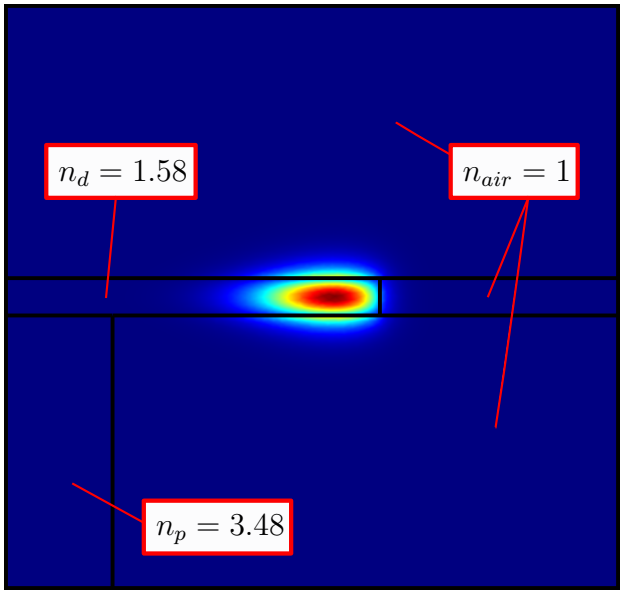


Figure 3.2 Simulation de la distribution du champ d'un mode de galerie dans un microdisque en SU-8 ($n_d = 1.58$) sur pilier de silicium ($n_p = 3.48$) près de 1550 nm. Le disque a un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 5 µm.

Le profil du mode a été simulé à l'aide du logiciel COMSOL. Le modèle est basé sur [60] pour la résolution des modes de galerie de résonateurs ayant une géométrie axisymétrique.

3.1.2 Le SU-8

Le SU-8 est une photorésine développée par IBM pour avoir des structures avec de hauts rapports de forme [82, 83]. Il s'agit d'un produit composé d'un époxy qui est dissout dans un solvant (normalement le cyclopentatnone) mélangé avec une quantité d'agents photosensibles. La structure d'une molécule de SU-8 est illustrée à la figure 3.3. Il est composé de groupes aromatiques et de huit groupes époxy. Des agents de réticulation photoactifs forment des liens entre les monomères de SU-8 à partir des groupes époxy lors d'une exposition à la lumière UV [84].

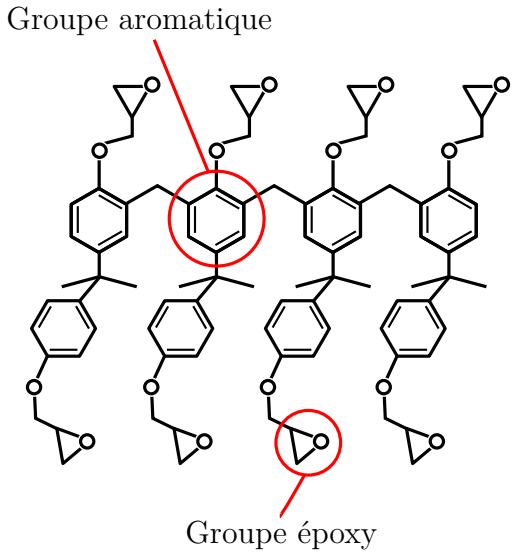


Figure 3.3 Structure d'une molécule de SU-8.

Ce polymère est très documenté dans la littérature pour un grand nombre d'applications allant des structures intégrées pour la microfluidique aux microsystèmes électromécaniques [85, 86]. Il est également fonctionnalisable pour obtenir une biocompatibilité qui est requise dans les microsystèmes biomédicaux [87, 88].

Ses propriétés optiques sont également adéquates pour faire des structures optiques puisqu'il possède un indice de réfraction comparable au verre et possède une transparence excellente dans le visible et l'infrarouge [89]. Le SU-8 peut même servir à faire des microlentilles [90] et des microsystèmes optiques [91]. Le développement de guides d'onde intégrés a été démontré avec de faibles pertes optiques [92, 93]. Plusieurs groupes s'intéressent à développer des microsystèmes optiques biomédicaux avec des microanneaux en SU-8 en raison de sa surface biocompatible [88, 94, 95].

Un échantillon de SU-8 de la série SU-8 2000.5 (MicroChem) a été analysé à l'éllipsomètre (J.A. Woollam Co., Inc. ; RC2-XI) pour en tirer ses propriétés optiques. Le graphique 3.4 présente la courbe de dispersion de l'indice de réfraction SU-8 avec le coefficient d'absorption κ sur une plage de 400 à 2000 nm. L'indice de réfraction du SU-8 est 1.577 à 1550 nm.

Le tableau 3.1 montre les valeurs de quelques propriétés du SU-8.

Malgré les propriétés intéressantes du SU-8, des groupes ont observé que l'eau peut faire dilater cette résine, ce qui peut affecter la résolution des motifs lors d'une photolithographie ou la performance de microsystèmes. Ce phénomène a donc suscité un intérêt pour étudier

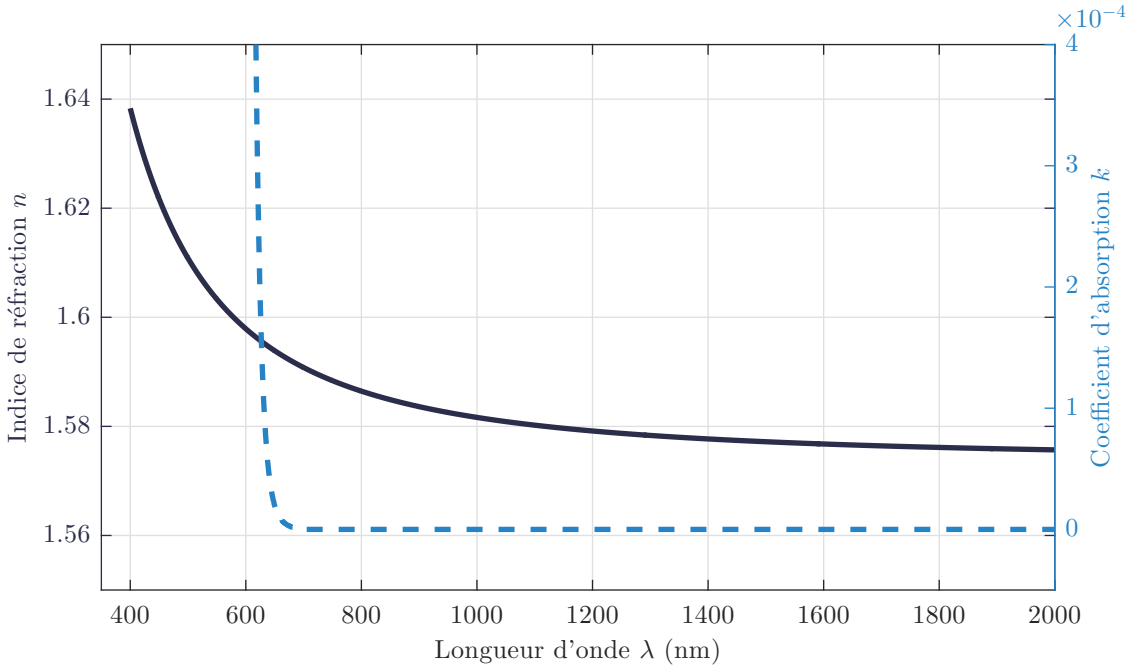


Figure 3.4 Mesure à l'ellipsomètre de la courbe de dispersion du SU-8 après exposition (SU-8 2000.5, MicroChem). Courbe noire : indice de réfraction ; courbe rouge : coefficient d'absorption

Tableau 3.1 Quelques propriétés du SU-8.

Propriété	**Symbole**	**Valeur**
Densité (g/mL)	ρ	1.19 [74]
Masse molaire (g/mol)	M	1399.7 [74]
Module de Young (GPa)	E	3.48–4.95 [96]
Coefficient de Poisson	ν	0.22 [96], 0.26 [97]
Coefficient d'expansion thermique ($10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$)	α	52 [96]
Conductivité thermique (W/mK)	κ	0.2 [96]
Indice de réfraction (à $\lambda = 1550\,\mathrm{nm}$)	n	1.575 [96]

l'ampleur de la dilatation [79] et les mécanismes de diffusion [74].

D'autres groupes ont plutôt porté leur attention sur l'exploitation de ce phénomène pour en développer des senseurs d'humidité. Une variété de senseurs basés sur le SU-8 a alors été conçue [98]. Eryürek *et al.* ont développé un senseur d'humidité avec un microdisque en SU-8 sur substrat [80]. Sachant que l'absorption de l'eau mène à une dilatation du SU-8, il serait alors intéressant de fabriquer des microdisques sur pilier et de déterminer si cette configuration permet de donner une plus grande sensibilité à un résonateur à mode de galerie.

3.1.3 Procédé de fabrication des cavités

La fabrication des disques sur pilier se fait en salle blanche aux installations partagées du Groupe de recherche en physique et technologie des couches minces (GCM) de Polytechnique Montréal et de l'Université de Montréal. Puisque le SU-8 est une photorésine, le procédé de microfabrication est simplifié et est donc constitué de deux étapes : la photolithographie pour la formation des disques sur le substrat et la gravure sélective du substrat pour former les piliers supportant les disques. La figure 3.5 illustre ces étapes. D'autres groupes sont parvenus à fabriquer des microrésonateurs sur pilier soit par photolithographie modulée spatialement [99] ou par l'utilisation de microtores en verre comme masque de gravure [100] afin d'obtenir des facteurs de qualité élevés. L'utilisation d'un simple masque de photolithographie a été choisi pour ce procédé avec des motifs définis avec une résolution relativement élevée pour les dimensions des disques.

Photolithographie

La photolithographie est une étape permettant de transférer des motifs d'un masque vers une résine. Un revêtement d'hezaméthyldilazane (HMDS) est initialement déposé sur le substrat comme promoteur d'adhérence pour la résine. Le SU-8 est déposé par étalement centrifuge afin d'obtenir une épaisseur voulue (ici 700 nm). Un recuit est ensuite effectué pour faire évaporer les solvants. L'aligneuse MA-4 de Karl Süss est utilisée pour l'exposition et illumine l'échantillon avec une lumière UV passant par un masque définissant les motifs désirés. Puisque le SU-8 est une photorésine négative, les liens entre les polymères se réticulent lorsqu'elle est exposée à une lumière UV ($\lambda = 365\,\text{nm}$). Un autre recuit est effectué après l'exposition pour augmenter la stabilité mécanique de la résine. Finalement, un agent développeur va dissoudre les régions de la résine n'ayant pas eu de réticulation. L'échantillon est par la suite rincé à l'isopropanol puis séché à l'azote. Les paramètres utilisés sont indiqués au tableau C.1 situé en annexe. La série SU-8 2000.5 de MicroChem permet d'obtenir une épaisseur de 500 nm par étalement centrifuge à 3000 RPM.

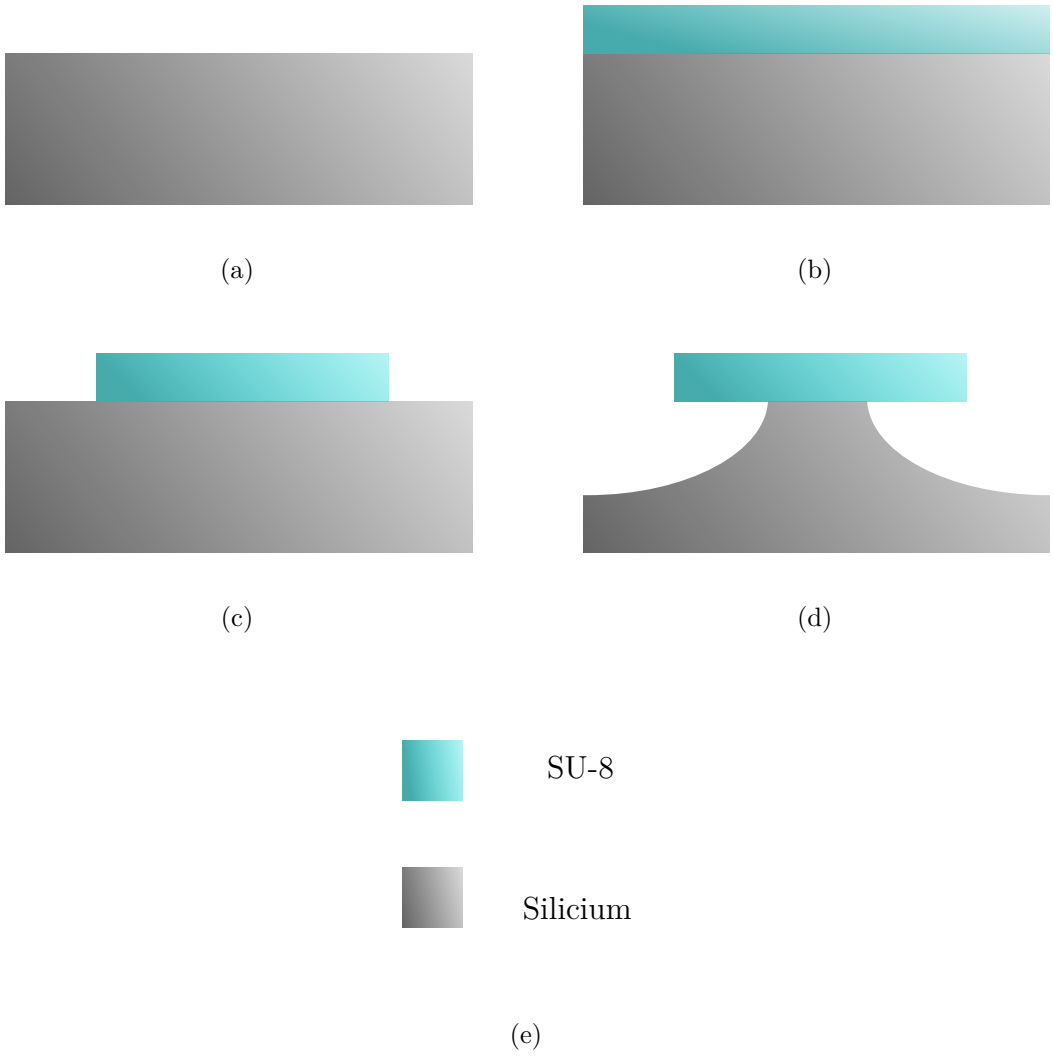


Figure 3.5 Procédé de fabrication des cavités. a) Gaufre initiale de silicium nettoyée au préalable. b) Étalement de la SU-8 par dépôt centrifuge. c) Exposition du SU-8 aux UVs à l'aide d'une aligneuse et d'un masque définissant les motifs puis développement du SU-8. La résine est négative donc les parties exposées se réticulent, alors que le reste est dissout par le développeur. d) Gravure isotrope du silicium pour la formation du pilier sur lequel repose un microdisque.

Une épaisseur de 700 nm a été choisie selon les épaisseurs atteignables pour les différentes séries de résine et afin d'avoir une cavité unimodale dans la direction axiale. La figure 3.6 montre le profil en hauteur d'un disque mesuré au profilomètre Dektak. La hauteur obtenue est d'environ 717 nm. Le calcul détaillé à l'annexe B montre que l'épaisseur souhaitée pour avoir un guidage unimodal doit être inférieur à 634 nm.

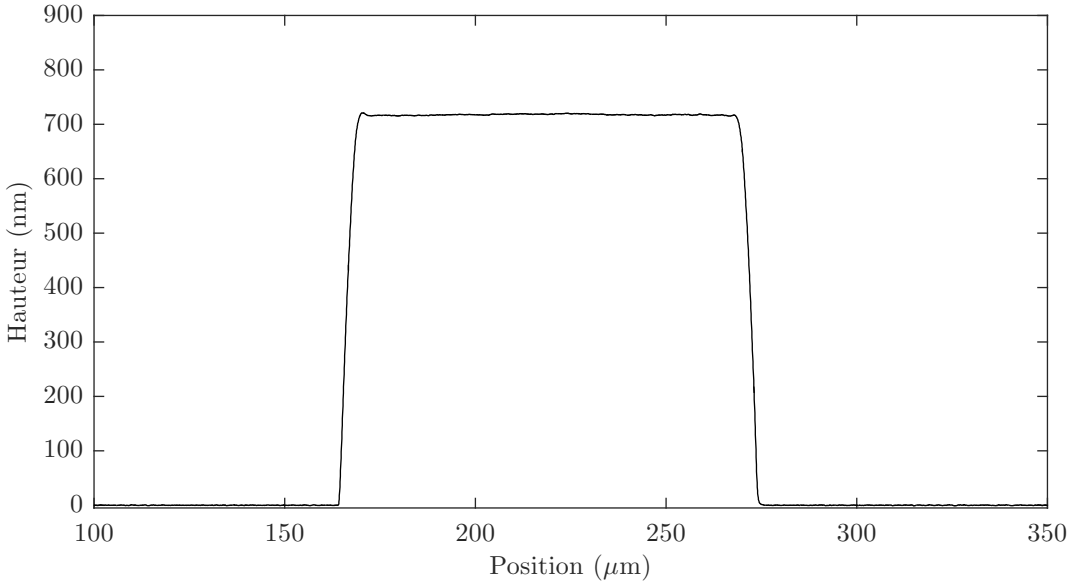


Figure 3.6 Profil de hauteur d'un disque en SU-8 après la photolithographie.

Gravure isotrope du silicium

Une gravure isotrope du silicium est ensuite effectuée par gravure à ions réactifs avec le *Plasmalab System 100* d'Oxford Instruments. L'échantillon est placé dans l'enceinte du réacteur et un plasma à couplage inductif (*Inductively coupled plasma* - ICP) est créé avec un gaz de SF_6 pour effectuer la gravure. Les ions ne sont pas accélérés vers l'échantillon pour favoriser une gravure chimique isotrope plutôt qu'une gravure physique anisotrope. Les paramètres utilisés sont indiqués au tableau C.2 situé en annexe. Ces paramètres donnent un taux de gravure se situant entre 2 et 2.5 µm/s dépendant du type de gaufre de silicium utilisé.

La figure 3.7 montre une image prise au microscope d'un résonateur où il est possible d'observer deux cercles. Le cercle extérieur est le résonateur et le cercle intérieur est le pilier qu'il est possible d'observer puisque le SU-8 est transparent. La sous-gravure peut donc être déterminée en mesurant la distance entre ces deux cercles. Dans le cas de cette figure, le diamètre du résonateur est de 163.5 µm et la sous-gravure mesure 20.8 µm après une gravure de 10 minutes.

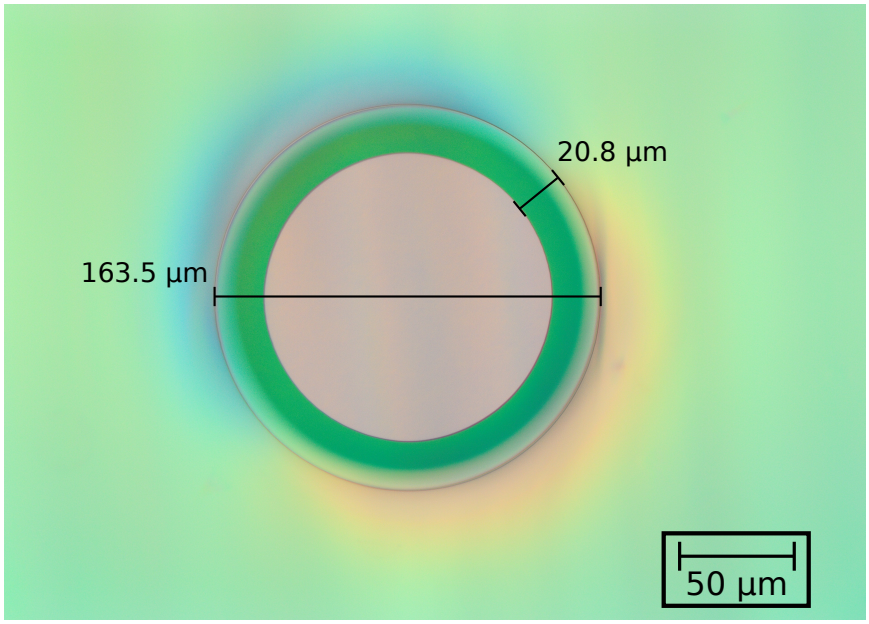


Figure 3.7 Image prise au microscope optique d'une cavité ayant un diamètre de 163.5 µm et une sous-gravure de 20.8 µm obtenue après une gravure isotrope de 10 minutes. Il est possible de voir à travers le SU-8 pour observer la taille du pilier de silicium.

La figure 3.8 montre le profil en hauteur d'un disque après une gravure de 5 minutes. La sous-gravure mesurée au microscope pour ces cavités est de 9.8 µm alors qu'il est possible d'observer une hauteur d'environ 13.6 µm.

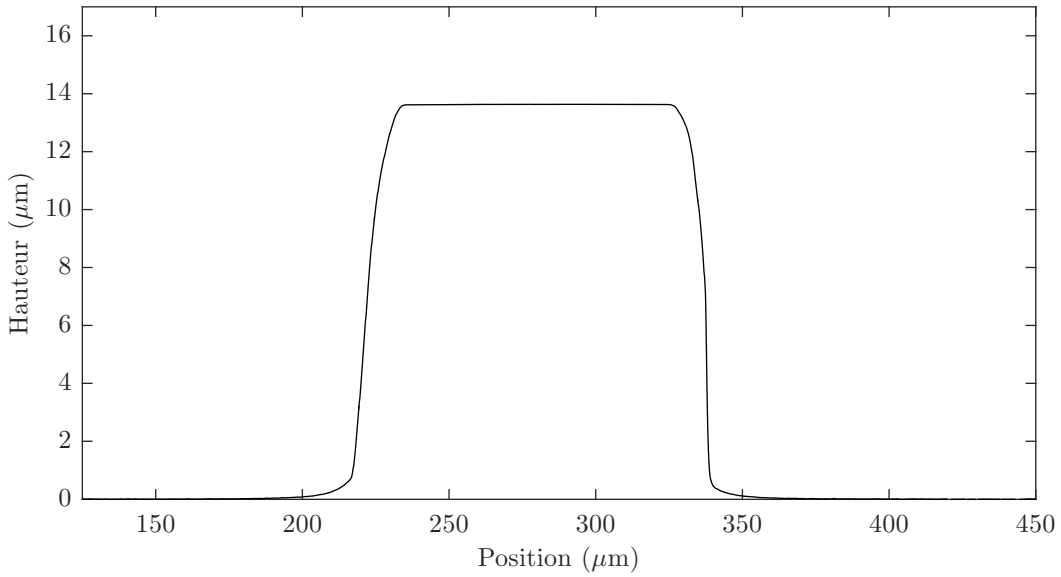
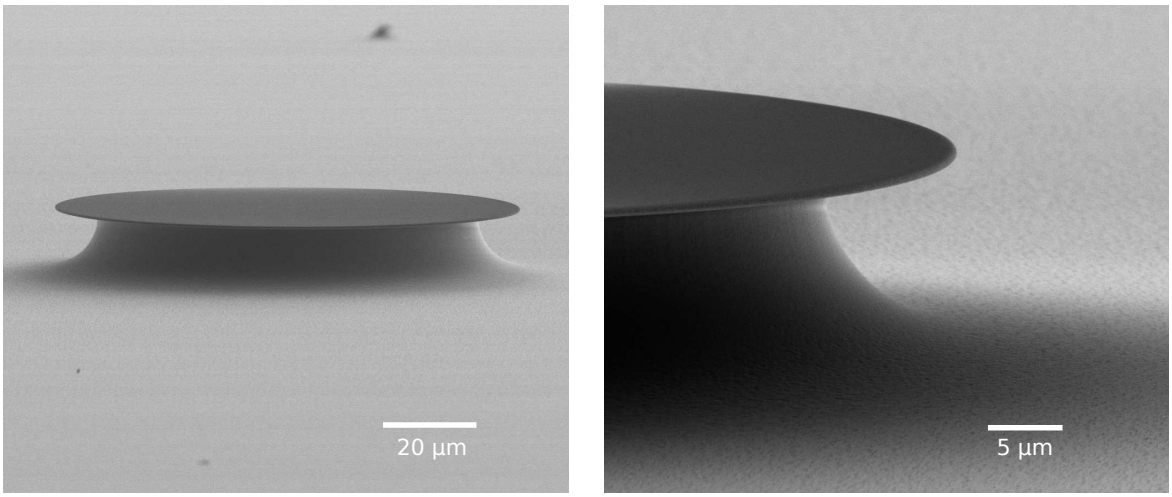


Figure 3.8 Profil de hauteur des disques en SU-8 après une gravure isotrope de 5 minutes.

La figure 3.9 montre des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) d'une cavité ayant un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm. Le SU-8 étant un isolant, il est difficile de résoudre les détails de la surface pour déterminer s'il y a eu une dégradation importante du polymère. La surface observée sur l'image agrandie semble indiquer une faible rugosité.

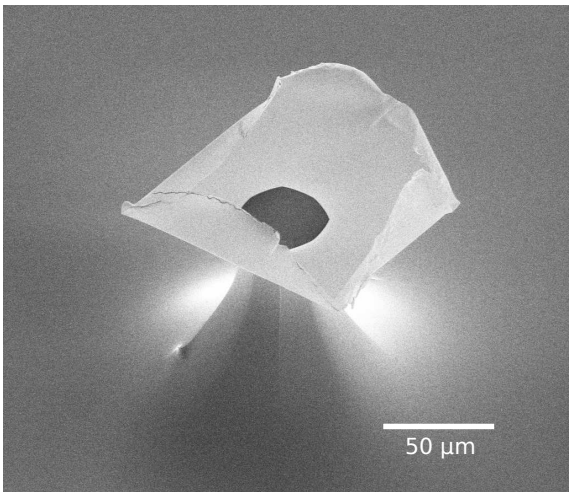


(a) Profil de gravure de la cavité.

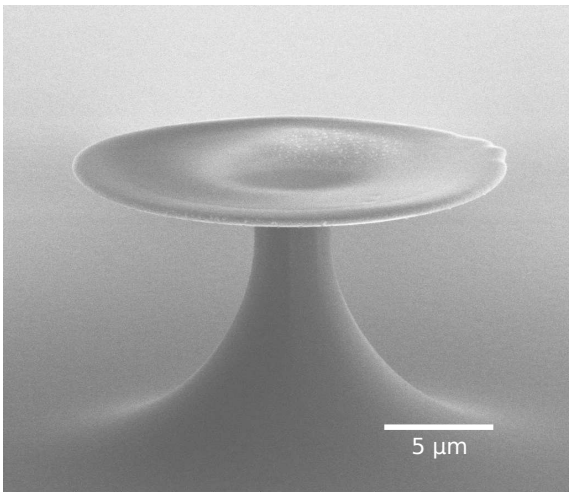
(b) Image agrandie de la sous-gravure.

Figure 3.9 Images prises au MEB d'une cavité ayant un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm.

Des combinaisons de résonateurs ayant des rayons de 50, 60, 80 et 100 µm et des sous-gravures de 10, 15, 20 et 25 µm ont été fabriquées avec une qualité similaire. Les sous-gravures supérieures à 30 µm peuvent cependant détruire les disques. En effet, comme il est possible de l'observer à la figure 3.10a, une sous-gravure trop grande fait que le disque se replie sur lui-même. Ce phénomène est probablement causé par les contraintes en compression dans le SU-8. La figure 3.10b montre une plus petite cavité avec un rayon de 10 µm et une sous-gravure d'environ 7 µm. Le rapport entre l'épaisseur et le rayon du disque est à considérer pour éviter ce repliement. Il est possible qu'une couche plus épaisse de SU-8 puisse permettre d'avoir une sous-gravure un peu plus élevée.



(a) Effet de repliement du disque causé par une sous-gravure trop élevée (> 30 µm).



(b) Cavité de 10 µm de rayon et de 7 µm de sous-gravure.

Figure 3.10 Images au MEB de l'effet d'une sous-gravure. En a), la sous-gravure élevée (supérieure à 30 µm) fait en sorte que le SU-8 se replie sur lui-même. En b), on parvient à former un petit pilier pour une cavité de 10 µm de rayon sans que le disque se replie sur lui-même.

3.2 Couplage avec les microcavités à modes de galerie

Pour la mesure des modes de galerie, un montage composé d'un laser accordable synchronisé à un photodétecteur et une fibre effilée pour coupler la lumière dans les cavités est utilisé. Comme le nom l'indique, la fibre effilée une fibre optique dont le diamètre est aminci adiabatiquement de sorte que les modes de la fibre sont convertis en un mode très évanescent. La fibre est installée ensuite sur un support qu'on peut fixer à positionneur à 3 axes pour contrôler la position de la fibre effilée. L'échantillon est également fixé à un deuxième positionneur à 5 axes permettant un contrôle sur la distance de couplage entre la fibre effilée et la cavité. Le laser effectue un balayage en longueur d'onde et envoie un signal déclencheur électrique au photodétecteur pour initialiser l'acquisition. En rapprochant suffisamment la fibre près de la cavité, la lumière couple dans celle-ci et une perte en transmission est alors observée pour les longueurs d'onde de résonance de la cavité tel que décrit par la théorie dans la sous-section 2.1.3.

3.2.1 Montage optique

Le montage consiste d'une source laser accordable et d'un puissance-mètre. Le balayage est synchronisé avec le puissance-mètre afin d'associer adéquatement la puissance à chaque

longueur d'onde balayée. Un schéma du montage est illustré à la figure 3.11.

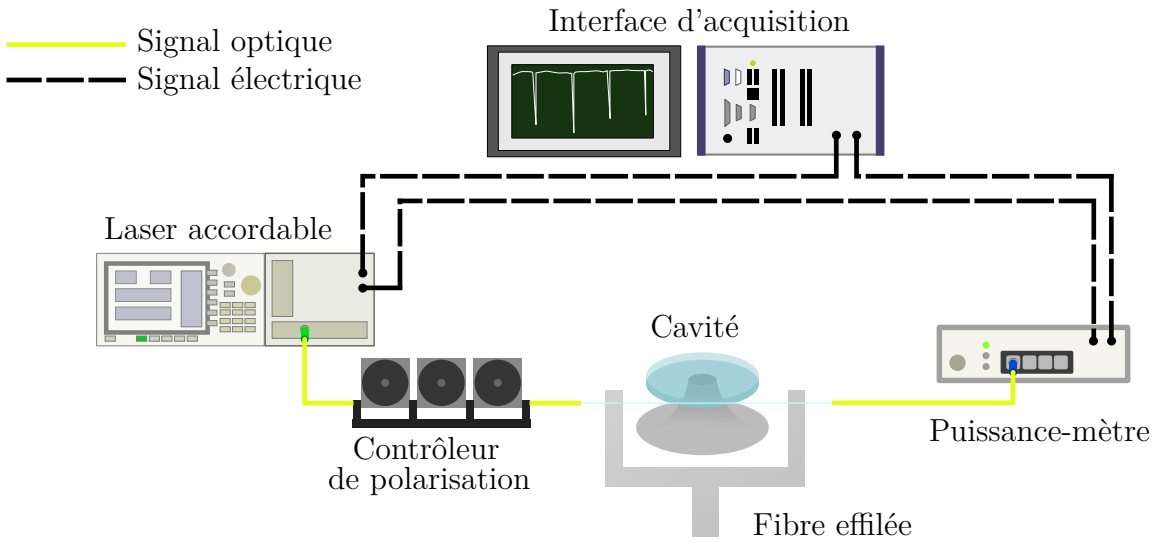


Figure 3.11 Schéma du montage optique.

Le laser 8164B de Agilent avec le module 81600B peut s'accorder à une longueur d'onde dans la plage entre 1495 et 1640 nm avec une précision de 3.6 pm et une résolution de 0.1 pm. Il peut effectuer des balayages en longueur d'onde à des vitesses allant de 500 pm/s à 80 nm/s.

Le puissance-mètre N7744A est composé de quatre photodiodes InGaAs avec une plage en longueur d'onde de 1250 à 1650 nm et une plage dynamique de 65 dB. Son temps d'acquisition minimum est de 1 µs et peut être synchronisé avec le laser accordable pour démarrer l'acquisition de plusieurs points (au maximum 24500) au fur et à mesure que le laser balaie une plage de longueur d'onde spécifique. Il est ainsi possible de reconstruire un spectre si le temps de balayage correspond au temps total d'acquisition.

L'interface de contrôle et d'acquisition est un programme LABVIEW développé au laboratoire qui permet de contrôler le laser accordable pour initier le balayage en continu et de recevoir ensuite les données récoltées par le puissance-mètre.

Le signal optique envoyé par le laser passe par un contrôleur de polarisation fibré pour sélectionner la polarisation du signal qui est acheminé par la fibre effilée vers la cavité. Cela permet essentiellement d'optimiser le signal.

L'échantillon est placé sur un positionneur 3-axe (MAX311, Thorlabs) couplé à un positionneur 2-axe pour deux axes de rotation (ATP001, Thorlabs) et le support de la fibre effilée sur un autre positionneur 3-axe. La figure 3.12 montre comment ces composants sont configurés.

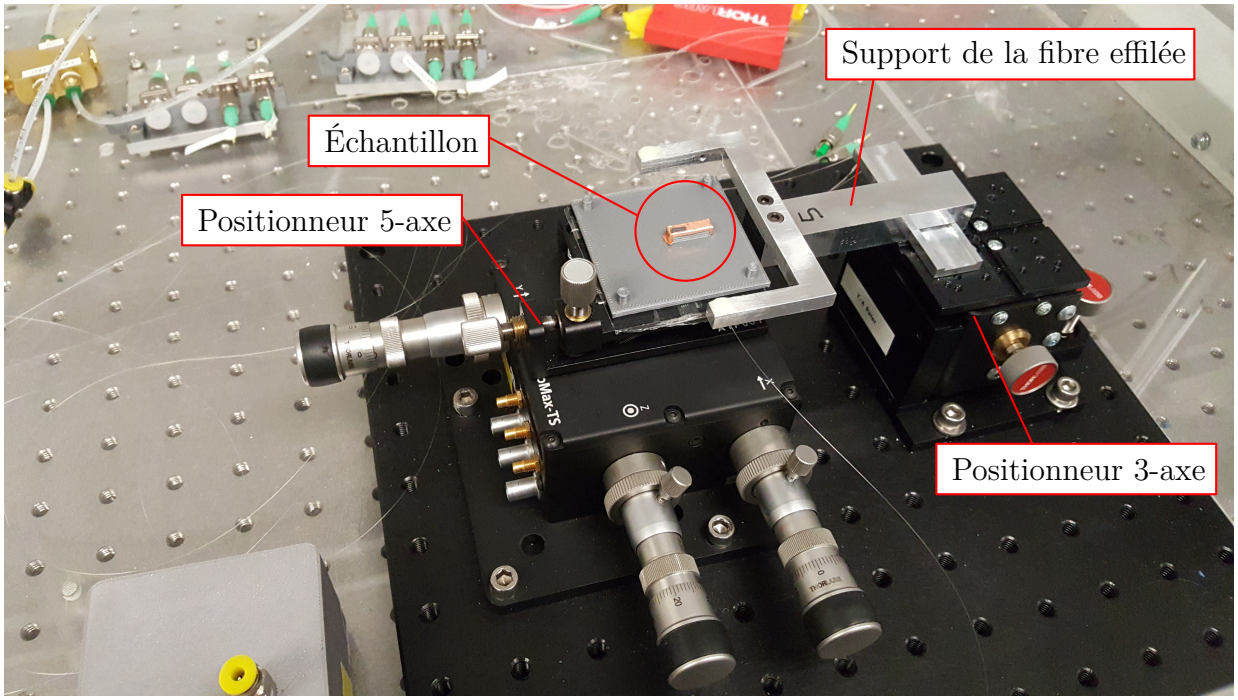


Figure 3.12 Montage de couplage de microcavité avec une fibre effilée. L'échantillon est fixé sur un positionneur à 5 axes et le support de la fibre effilée sur un support à 3 axes. Ce montage est placé à l'intérieur d'une boîte en acrylique pouvant être scellée pour effectuer des expériences avec des gaz.

La figure 3.13 montre une photo d'une fibre effilée couplée à une microcavité en SU-8 avec un laser d'alignement rouge permettant d'observer les pertes.

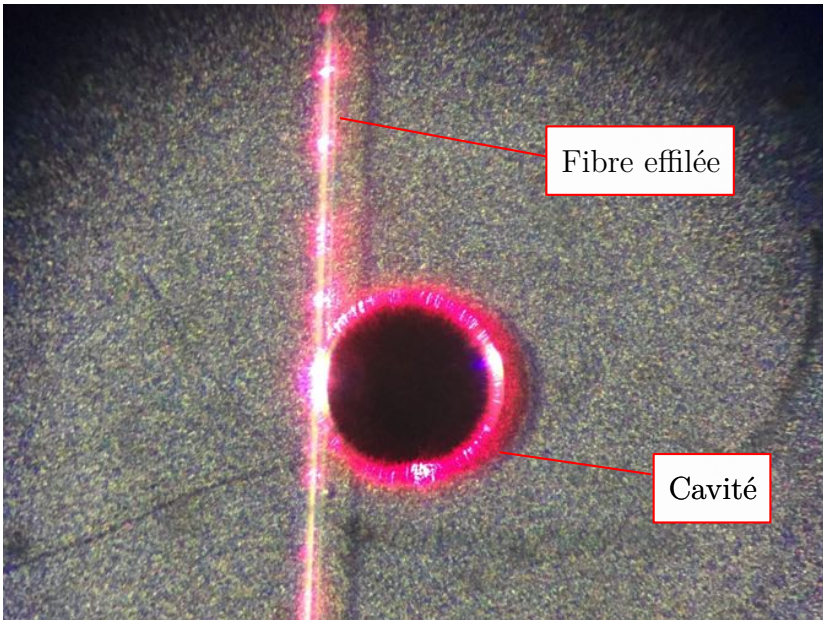


Figure 3.13 Capture d'une fibre effilée couplée à une cavité en SU-8 en injectant un laser d'alignement rouge. On peut observer les pertes et la lumière faire le tour de la cavité.

3.2.2 Fabrication d'une fibre effilée

La fabrication d'une fibre effilée se fait à l'aide d'un montage d'étirage de fibre. Une flamme sur un positionneur motorisé balaye une partie dégainée de la fibre optique alors que deux blocs motorisés qui maintiennent la fibre en tension se déplacent pour étirer la fibre. Un profil adiabatique est souhaitable afin que la conversion des modes de la fibre vers celles de la fibre effilée se fasse sans perte [101]. Le montage est illustré à la figure 3.14.

Pour une fibre effilée pouvant opérer dans l'infrarouge, la fibre optique est la SMF-28 (Corning) et celle-ci est étirée jusqu'à ce qu'elle atteigne un diamètre d'environ 1 µm. La fibre effilée est ensuite collée à un support métallique en forme de broche avec une colle qui polymérise et se solidifie aux ultraviolets.

Les fibres effilées utilisées pour les mesures sont fabriquées au Laboratoire des Fibres Optiques à Polytechnique Montréal et ont relativement très peu de pertes de 1300 nm à 1600 nm en observant la figure 3.15. Un creux en transmission est observable près de 1380 nm et est attribuable à l'absorption des liens O-H de la silice. Considérant que les mesures s'effectuent entre 1500 nm et 1600 nm, les pertes restent inférieures à 0.1 dB et sont donc négligeables.

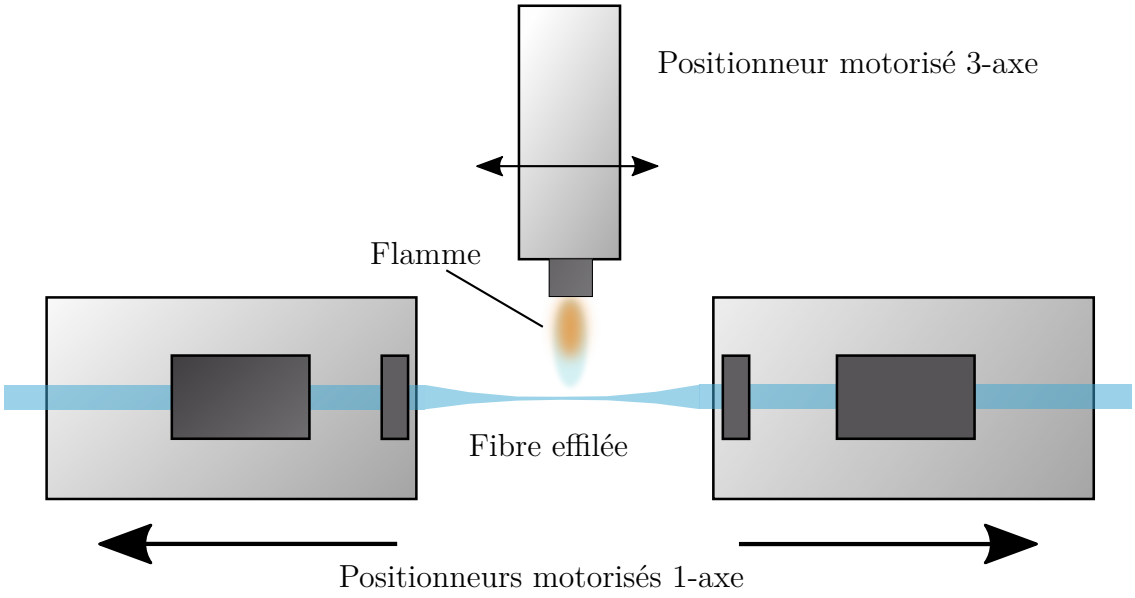


Figure 3.14 Montage d'étirage de fibre.

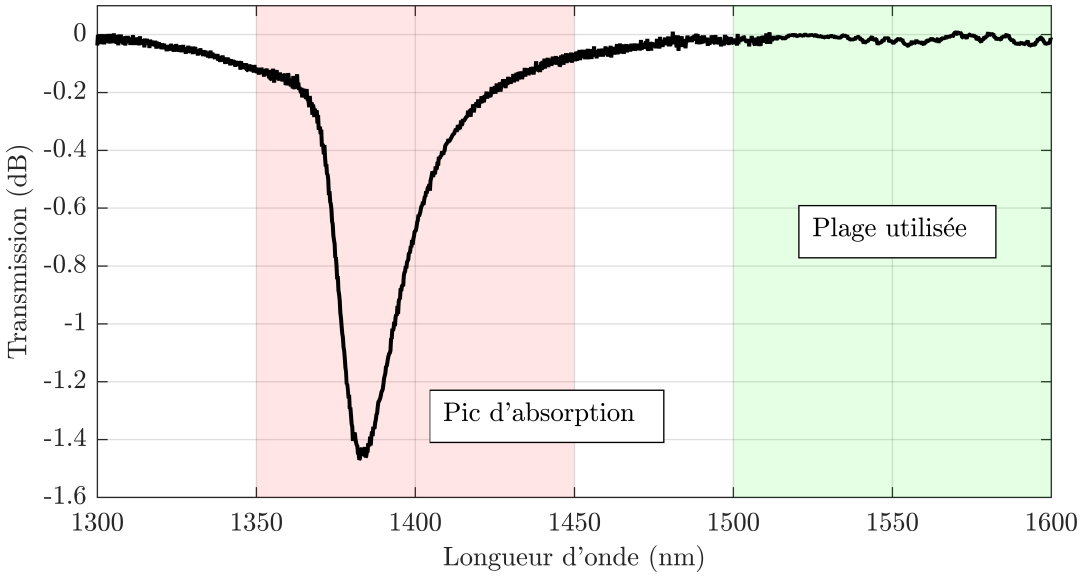


Figure 3.15 Spectre de transmission typique d'une fibre effilée. Le creux en transmission à 1380 nm est lié à l'absorption des liens O-H dans la silice. La plage d'utilisation se situe entre 1500 et 1600 nm et très peu de pertes sont présentes dans celle-ci.

3.3 Évaluation de la sensibilité d'un dispositif aux gaz

La sensibilité S est définie comme le taux de variation de la réponse d'un senseur en fonction d'un paramètre que l'on souhaite mesurer. Dans notre cas, la réponse est la position en longueur d'onde d'un pic de résonance de la cavité λ et le paramètre est la concentration d'un gaz c :

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta c} \tag{3.1}$$

Pour évaluer la sensibilité à un gaz, il faut acquérir la courbe du décalage spectral en fonction de la concentration de ce gaz qui est exposé à la cavité. Il faut donc appliquer des concentrations d'analyte Δc différentes et mesurer les décalages spectraux $\Delta\lambda$ qui y sont associés.

Entre chaque étape où une concentration d'analyte est appliquée, il est préférable de retourner à l'état initial avec l'azote pur pour laisser l'analyte désorber de la microcavité et obtenir une référence locale pour la mesure du décalage spectral [102]. La figure 3.16 illustre la méthode employée.

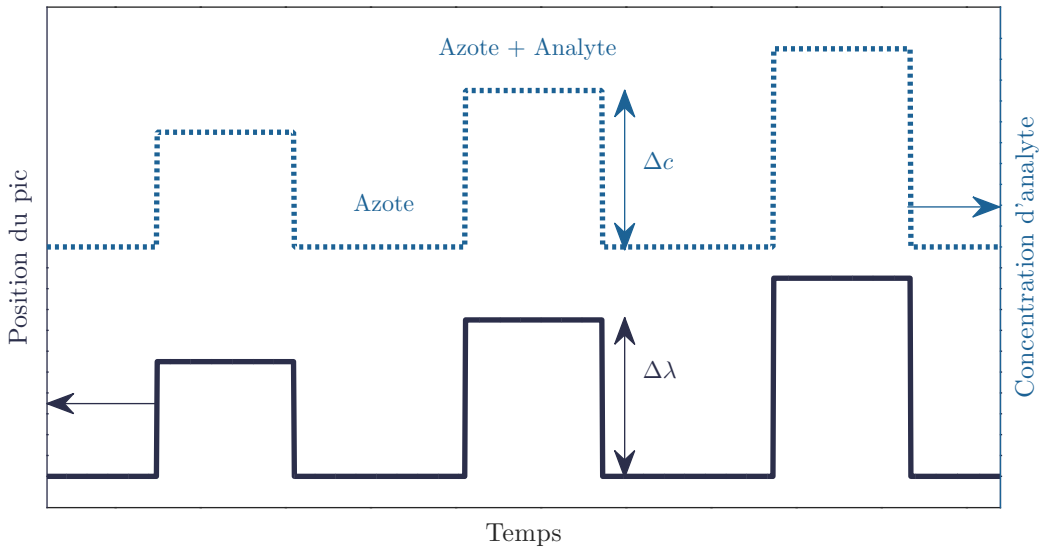


Figure 3.16 Méthode de mesure de la sensibilité. Pour chaque étape d'exposition, le décalage spectral $\Delta\lambda$ est mesuré lors de l'exposition d'un débit d'analyte mélangé à l'azote à une concentration Δc dont la référence est un débit d'azote pur.

Différentes configurations d'application d'étapes sont possibles. Une configuration où les étapes sont d'abord des concentrations croissantes puis décroissantes peut permettre de vérifier si la réponse possède un cycle d'hystérésis.

Une fois la sensibilité mesurée, la limite de détection (LOD) peut être estimée en divisant le bruit de la réponse σ_{Bruit} par la sensibilité du dispositif S :

$$LOD = \frac{\sigma_{Bruit}}{S} \tag{3.2}$$

Cette valeur défini la plus petite concentration mesurable par le dispositif qui peut être distinguée du bruit. Le bruit σ_{Bruit} peut être évalué en prenant trois fois l'écart type moyen du signal σ_{Moy} ($\sigma_{Bruit} = 3\sigma_{Moy}$) pour tenir compte de 99.73% des valeurs des oscillations observées. Avec les conditions expérimentales idéales pour le montage optique illustré dans la sous-section 3.2.1, la valeur de σ_{Moy} se situe autour de 1 pm.

En combinant la relation 2.30 à la relation 3.1, il est possible d'associer la sensibilité aux différents mécanismes contribuant à la concentration :

$$S = \lambda \left(\frac{1}{R}\frac{\Delta R}{\Delta c} + \frac{1}{n}\frac{\Delta n}{\Delta c} \right) \tag{3.3}$$

où la sensibilité S serait associé à un taux de dilatation $\frac{\Delta R}{\Delta c}$ ainsi qu'à un taux de variation d'indice de réfraction $\frac{\Delta n}{\Delta c}$ tous les deux selon une concentration de gaz appliquée.

3.3.1 Montage d'injection de gaz

Afin de mesurer la sensibilité aux gaz de la microcavité, il faut la soumettre à un environnement où celle-ci peut être submergée par des gaz différents et à des concentrations précises. Le montage optique décrit à la section 3.2.1 est jumelé à un montage d'injection de gaz où l'échantillon est scellé dans une boîte en plexiglas pour y insérer un mélange de gaz tel que nous pouvons l'observer à la figure 3.17.

Des contrôleurs de débit (MKS Instruments) sont connectés à une interface d'alimentation et de communication (Model 400 - CCR Process Products). Ces deux régulateurs sont utilisés pour contrôler chacun un débit d'azote dans un tuyau. Dans cette configuration, le deuxième régulateur MF2 sert à injecter de l'azote dans le bulleur à un débit Φ_2 afin d'amener un composé à saturation pour générer des vapeurs. Ces vapeurs sont ensuite combinées à l'azote régulé par le premier régulateur MF1 à un débit Φ_1. Le premier régulateur a un plus fort débit (autour de 325 sccm) que le deuxième (de 0 à 20 sccm) que nous pouvons appeler débit porteur.

Le débit d'analyte ou de vapeurs du composé Φ_a sortant du bulleur est proportionnel au débit d'azote Φ_2 du deuxième régulateur et dépend d'un facteur β formé de la pression dans

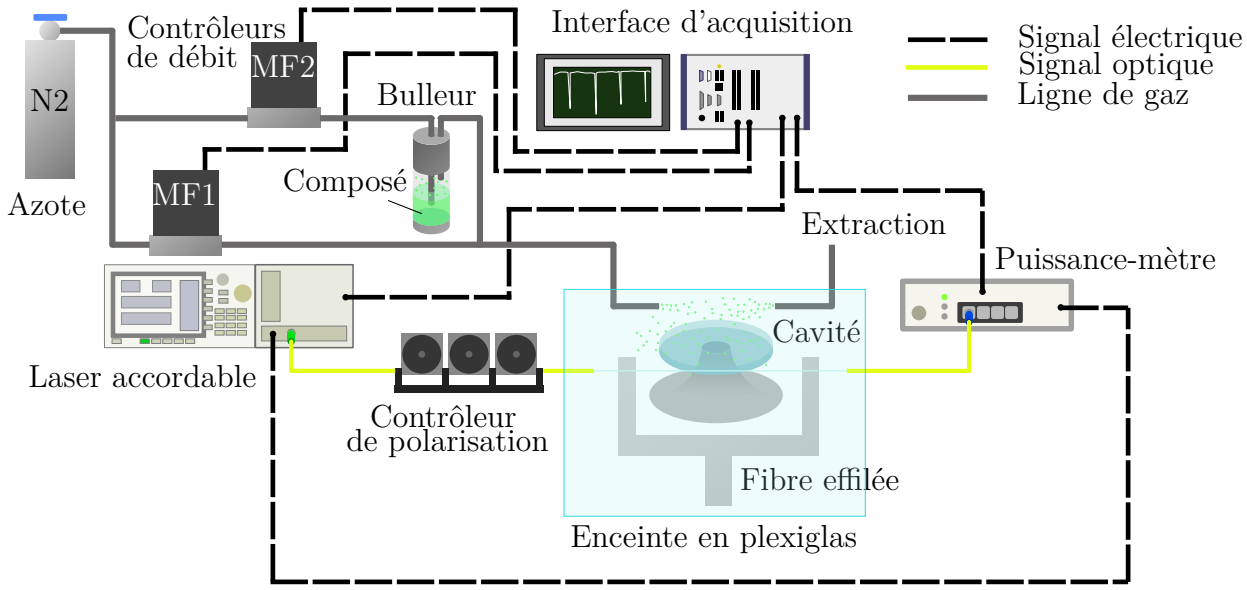


Figure 3.17 Montage d'injection de gaz. Le design original fut de remplir une enceinte en plexiglas scellée. Le montage optique se trouve à l'intérieur.

le bulleur P et de la pression de vapeur à saturation du solvant P_v.

$$\Phi_a(P,T) = \frac{1}{P/P_v(T) - 1}\Phi_2 = \beta(P,T)\Phi_2 \tag{3.4}$$

où $\beta(P,T)$ est un facteur lié à la pression de vapeur.

N'ayant pas de dispositif permettant de mesurer la pression dans le bulleur, celle-ci est estimée à la pression dans la pièce étant près de 1 atm. La pression de vapeur à saturation d'un composé P_v peut s'exprimer avec l'équation d'Antoine en fonction de la température T :

$$\log_{10}\left(\frac{P_v}{1\,\text{mmHg}}\right) = A - \frac{B}{C+T} \tag{3.5}$$

où A, B et C sont des paramètres empiriques propres à un composé et valides pour un intervalle de température spécifique. Le tableau D.1 en annexe montre les coefficients de quelques composés où P_v est en mmHg et T est en °C [103]. Les coefficients A, B et C peuvent être convertis pour exprimer P_v en pascal (1 mmHg = 133.322 Pa). Les débits Φ_2 et Φ_a sont ensuite combinés au débit porteur Φ_1. Connaissant le débit d'analyte, la concentration d'analyte du débit combiné c_a peut être déduite à l'aide de l'équation 3.6 suivante :

$$c_a(P,T) = \frac{\Phi_a(P,T)}{\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_a(P,T)} = \frac{\beta(P,T)}{1 + \beta(P,T) + \Phi_1/\Phi_2} \tag{3.6}$$

Les contrôleurs de débit peuvent atteindre au maximum 10 000 sccm et 20 sccm pour le contrôleur du débit porteur ainsi que pour la ligne du bulleur respectivement. La concentration dépend des valeurs de ces débits. Plus le débit de ligne porteuse est grand, plus l'analyte est dilué. Inversement, il est possible d'atteindre des concentrations d'analyte élevées si le débit porteur est plus faible au détriment du temps que l'analyte prend pour atteindre le senseur.

L'annexe E détaille le calcul d'incertitude sur la concentration de l'équation 3.6. Pour la concentration d'humidité à des débits Φ_1 de 350 sccm et Φ_2 de 20 sccm à une température de 23 °C et une pression de 1 atm, la concentration c est de 1542.9 ppm avec une incertitude de 1.4 ppm. L'annexe F présente une comparaison de la concentration d'humidité appliquée par le montage avec la concentration mesurée par des senseurs d'humidité commerciaux.

Une séquence de concentration est envoyée au dispositif alors que le spectre de transmission est enregistré continuellement. La séquence est composée d'étapes d'application de l'analyte qui sont séparées par des étapes où seulement de l'azote est envoyé ($\Phi_2 = \Phi_a = 0$). Il est nécessaire de retourner à l'état initial entre chaque étape afin de déterminer si le décalage est vraiment causé par la concentration d'analyte envoyée et aussi pour permettre la correction de décalage causée par les fluctuations lentes en température.

Le principal défi est de pouvoir injecter des gaz vers la cavité sans trop perturber le système de couplage entre la fibre effilée et la cavité. Une trop grande perturbation, soit avec des débits trop élevés, peut mener à plusieurs modifications au spectre, dont le facteur de qualité, l'intensité des pics et l'excitation d'autres modes. Une boîte a été modélisée puis imprimée en 3D (en acide polylactique - PLA) afin d'acheminer le gaz le plus près possible de l'échantillon tout en accommodant le montage de couplage par fibre effilée tel que montré sur la figure 3.18. Une vue en coupe de cette boîte est illustrée à la figure 3.19.

Une interface LABVIEW est programmée pour contrôler à la fois la partie optique ainsi que les contrôleurs de débits. Pour effectuer des acquisitions rapides, un spectre de 20 nm avec les modes ayant les plus hauts facteurs de qualité est balayé en continu à une vitesse de 20 nm/s. En tenant compte des nombreux délais de communication entre les instruments et l'interface, le système peut faire l'acquisition d'un spectre de 20 nm avec 24500 points à environ chaque 1.4 seconde.

Le retour à une référence d'azote permet aussi d'éliminer le bruit d'arrière-plan à l'aide d'une fonction *spline* avec MATLAB dont la régression est appliquée sur les décalages associés aux étapes de purge d'azote. Cette fonction permet d'éliminer les faibles décalages liés aux

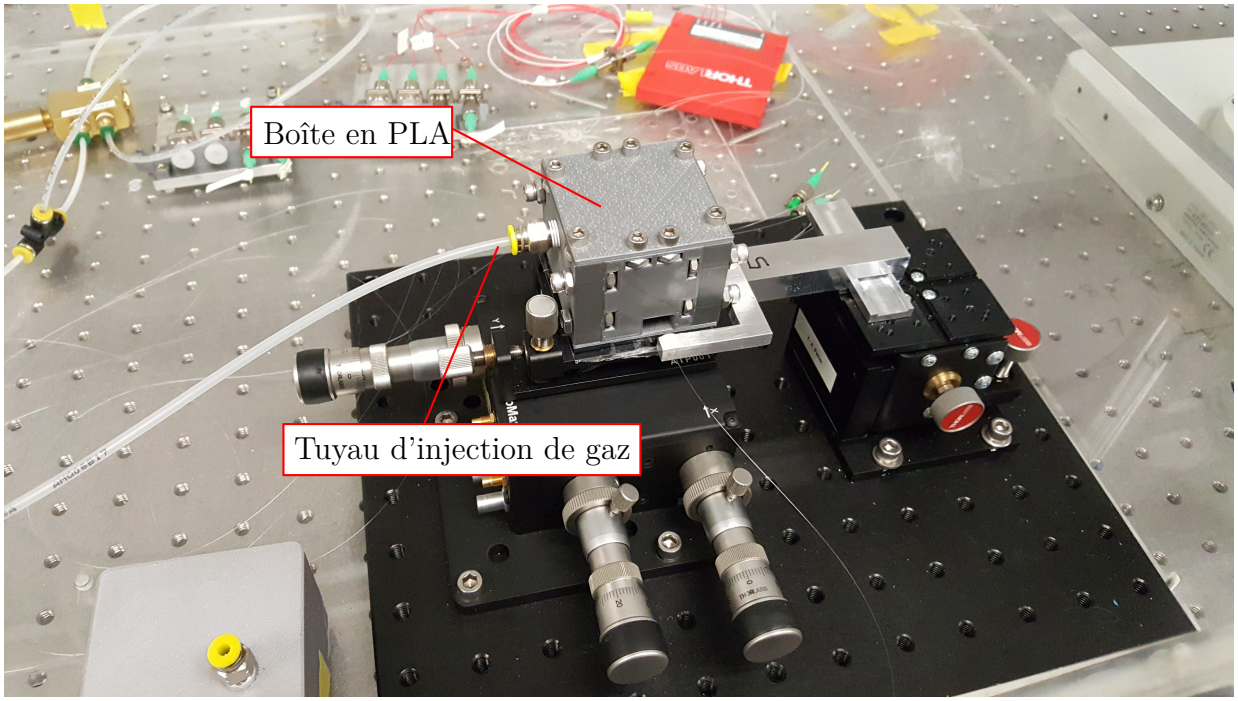


Figure 3.18 Montage de couplage de microcavité avec une boîte recouvrant l'échantillon qui est connecté au tuyau d'injection de gaz. Des trous aux extrémités de la boîte permettent de laisser traverser la fibre effilée à travers la boîte.

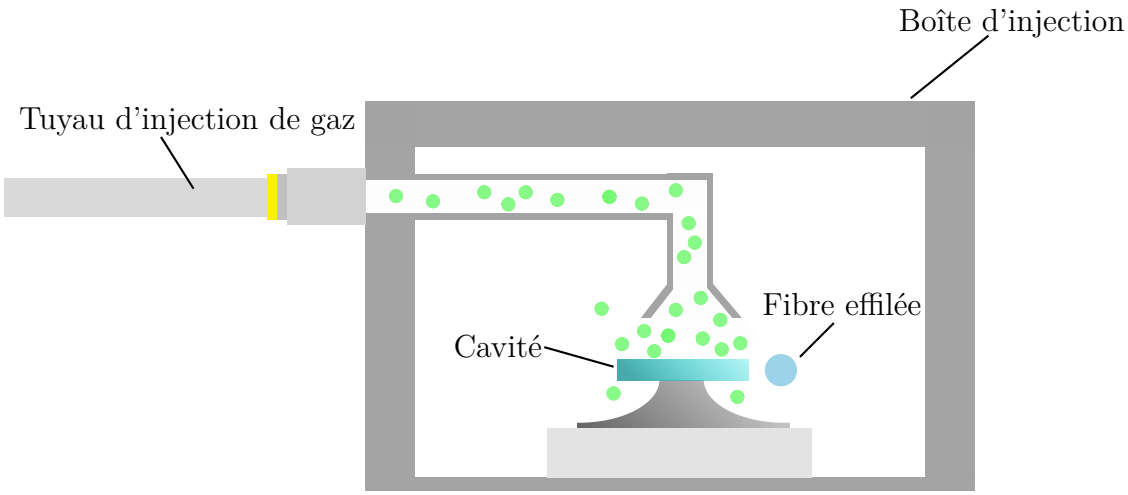


Figure 3.19 Vue en coupe de la boîte d'injection en PLA. Le tuyau est branché à la boîte et le gaz est acheminé au dessus de la cavité pour maximiser l'exposition.

variations lentes de température dans le laboratoire.

3.4 Conclusion

Cette section a couvert les méthodes utilisées pour la caractérisation des cavités qui sera effectuée aux chapitres suivants. Le procédé de fabrication fonctionne principalement qu'avec les polymères photosensibles et qui ont une bonne sélectivité par rapport au silicium pour l'étape de la gravure isotrope. Le principal problème avec ce montage est l'acheminement du mélange de gaz à la cavité avec la bonne concentration. L'utilisation de la fibre effilée complique la fabrication d'une boîte qui peut confiner la cavité dans un plus petit volume afin que le mélange à la concentration exacte remplisse plus rapidement les alentours de la cavité. Ce problème peut compliquer la détermination du temps de réponse du dispositif.

CHAPITRE 4 CARACTÉRISATION DES CAVITÉS

Avant d'évaluer la performance des microcavités pour des applications de détection de gaz, il est nécessaire de faire la caractérisation de celles-ci afin de déterminer les paramètres pouvant influencer leur efficacité. Cette section présente donc la caractérisation optique des microcavités ainsi que l'évaluation des facteurs influençant la sensibilité, dont la géométrie. La sensibilité en température et le temps de réponse du senseur y sont également étudiés.

4.1 Caractérisation optique

La caractérisation des cavités est effectuée à l'aide du montage optique décrit à la section 3.2. En couplant une fibre effilée à une cavité avec un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm, un spectre de transmission comme celui à la figure 4.1 est obtenu. Il est possible d'y observer des pics très fins avec au moins 20 dB de profondeur par rapport au niveau de référence. La largeur à mi-hauteur de ces pics (définie ici comme la largeur du pic à 3 dB de la valeur minimale) est approximativement 10 pm, ce qui correspond à un facteur de qualité d'environ 1.58×10^5 pour le pic situé à 1577 nm tel qu'on peut l'observer à la figure 4.2. Un haut facteur de qualité est aussi un indicateur d'un haut confinement de la lumière et donc d'une faible rugosité à la surface qui interagit avec les modes de galerie.

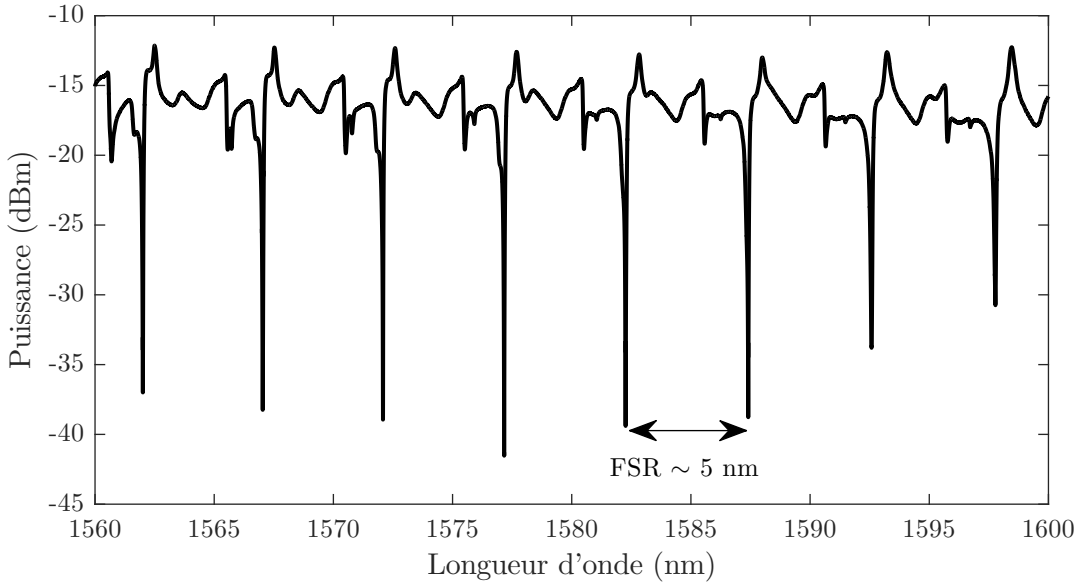


Figure 4.1 Spectre de transmission d'une cavité avec un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm.

Sur ce spectre de transmission, il est aussi possible de constater que l'intervalle spectral libre est d'environ 5 nm, ce qui correspond à la valeur attendue obtenue à l'aide de l'équation 2.24 à $\lambda = 1582.5\,\text{nm}$ et en prenant $n_{eff} = 1.58$ et $R = 50\,\mu\text{m}$:

$$FSR \approx \frac{(1582.5\,\text{nm})^2}{2\pi(1.58)(50\,\mu\text{m})} \approx 5.05\,\text{nm}$$

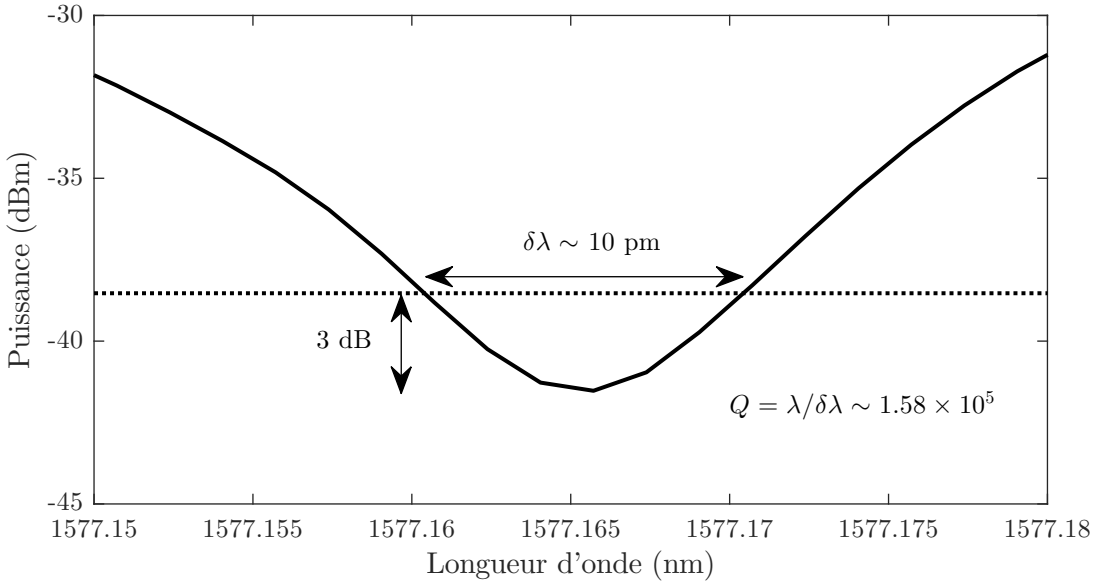


Figure 4.2 Détermination du facteur de qualité du pic de résonance situé à $\lambda = 1577.165\,\text{nm}$.

Cette cavité en SU-8 est donc en mesure de supporter des modes de galerie. Le premier objectif de recherche est donc partiellement accompli. Cet accomplissement permet d'enchaîner avec les prochaines étapes de ce projet de recherche : soit de démontrer que la géométrie utilisée permet d'obtenir de meilleures sensibilités puis de mesurer la sensibilité de la cavité à divers gaz.

4.2 Dépendance de la sensibilité à l'humidité à la géométrie de la cavité

Une des hypothèses principales de ce projet est qu'un résonateur en polymère sur pilier peut offrir une grande sensibilité aux gaz. En effet, il est estimé que cette configuration permet une plus grande dilatation du disque en polymère et se situe entre la configuration où le disque est complètement attaché au substrat et celle où le disque n'a aucun attachement.

Pour faire la transition entre ces deux cas limites, il est nécessaire d'avoir un modèle permettant de décrire le lien entre les paramètres géométriques et la sensibilité. Pour y parvenir, l'équation 2.30 est utilisée. La contribution ΔR qui représente la variation du rayon du disque

est approximée comme étant uniquement causée par la dilatation du segment du disque libéré et délimité par la sous-gravure :

$$\Delta R \approx u\Delta\epsilon \approx u\frac{d\epsilon}{dc}\Delta c \tag{4.1}$$

où u est la sous-gravure et $\Delta\epsilon$ est l'expansion mécanique qui est reliée au produit du taux de dilatation en fonction d'une concentration $\frac{d\epsilon}{dc}$ et la concentration d'analyte Δc. En insérant cette approximation dans l'équation 3.3, la sensibilité peut être établie comme étant :

$$S = \lambda\left(\frac{d\epsilon}{dc}\frac{u}{R} + \frac{1}{n}\frac{dn}{dc}\right) \tag{4.2}$$

Cette relation met en évidence la dépendance de la sensibilité au rapport de la sous-gravure sur le rayon de la cavité qui peut être interprétée comme la proportion du rayon du disque qui n'est pas attachée au pilier. Ce modèle est consistant avec les cas limites posés dont celui où la cavité est soit libre dans l'espace et peut se dilater au maximum ($u/R = 1$) ainsi que le cas où le disque est complètement attaché au substrat et se dilate donc minimalement ($u/R = 0$). L'effet de la dilatation du rayon au dernier cas est en réalité non nul, mais l'ordre de grandeur de sa contribution devient quelques ordres de grandeur plus petit que la variation d'indice. Cette hypothèse est illustrée avec les cas limites à la figure 4.3.

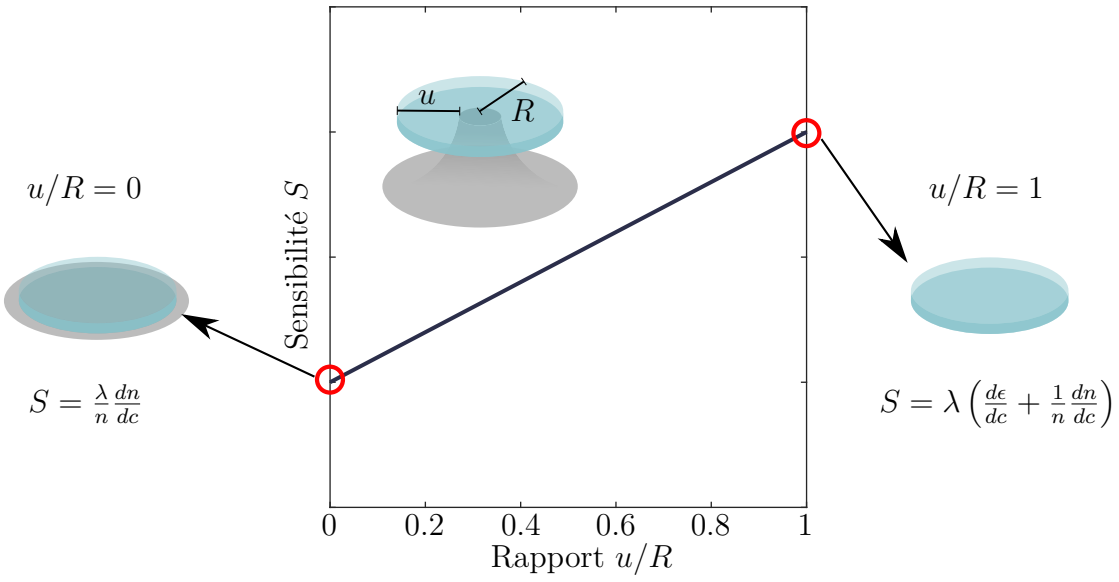


Figure 4.3 Illustration de la dépendance de la sensibilité au rapport u/R en supposant ici que $\frac{d\epsilon}{dc}$ est positif.

Pour vérifier ce modèle, des simulations de la dilatation sont effectuées avec COMSOL. Le coefficient de dilatation thermique est substitué par le coefficient d'expansion à une concentration d'humidité pour simuler l'expansion mécanique. La figure 4.4 montre le profil de dilatation d'un disque ayant un rayon de 100 µm et une sous-gravure de 10 µm avec une expansion linéaire de 0.01%.

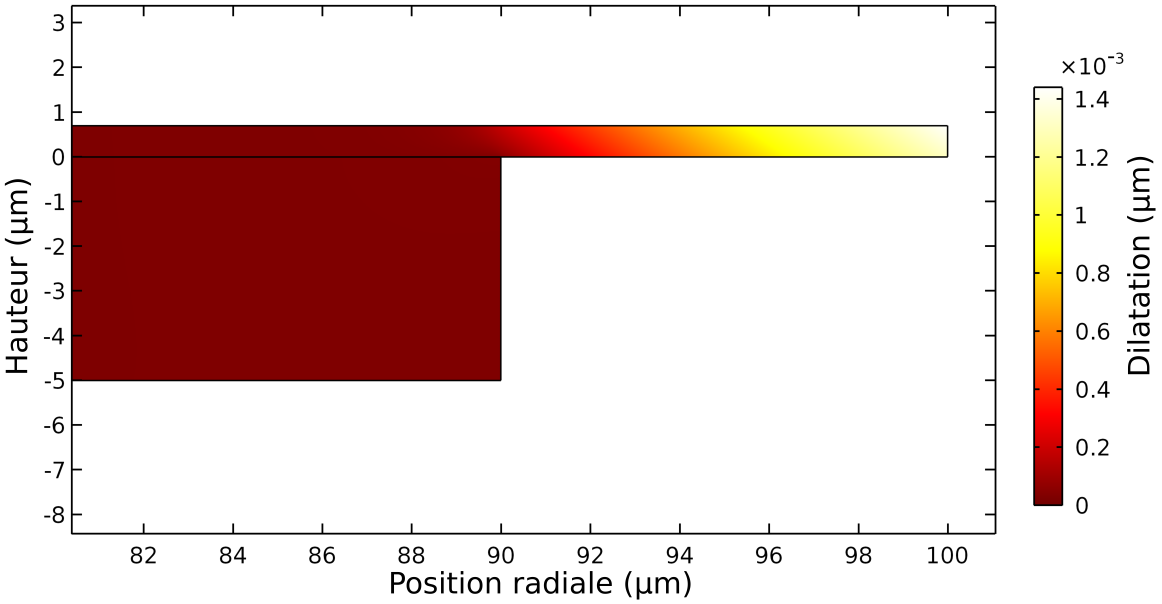


Figure 4.4 Simulation du déplacement causé par une dilatation linéaire de 0.01% d'un disque ayant un rayon de 100 µm et une sous-gravure de 10 µm. L'échelle de couleur représente l'amplitude de déplacement dans la direction radiale.

Pour vérifier l'approximation de la relation 4.1, plusieurs valeurs de sous-gravures sont simulées pour des rayons de 50, 60, 80 et 100 µm pour déterminer la dilatation du rayon ΔR. La figure 4.5 illustre ces résultats à une expansion linéaire de 0.01%. Il est possible de constater que la dilatation dépend linéairement de la valeur de la sous-gravure, ce qui est en accord avec l'approximation 4.1. Pour des petites valeurs de sous-gravures sous 15 µm, le rayon de la cavité a très peu d'influence sur la dilatation radiale. Cependant, pour ces simulations, il y a un facteur d'environ 1.3 entre la dilatation du rayon et l'expansion de la sous-gravure pour la région de 5 à 15 µm. Il aussi été observé que ce facteur varie avec le module de Young E et le coefficient de Poisson ν. Dans le cas de ces simulations, un module de Young de 4 GPa et un coefficient de Poisson de 0.22 ont été utilisés.

Il semble donc y avoir un terme additionnel à l'approximation 4.1 qui dépend de E et de ν. En corrigeant cette approximation par l'ajout d'une fonction $f(E, \nu)$, le modèle corrigé

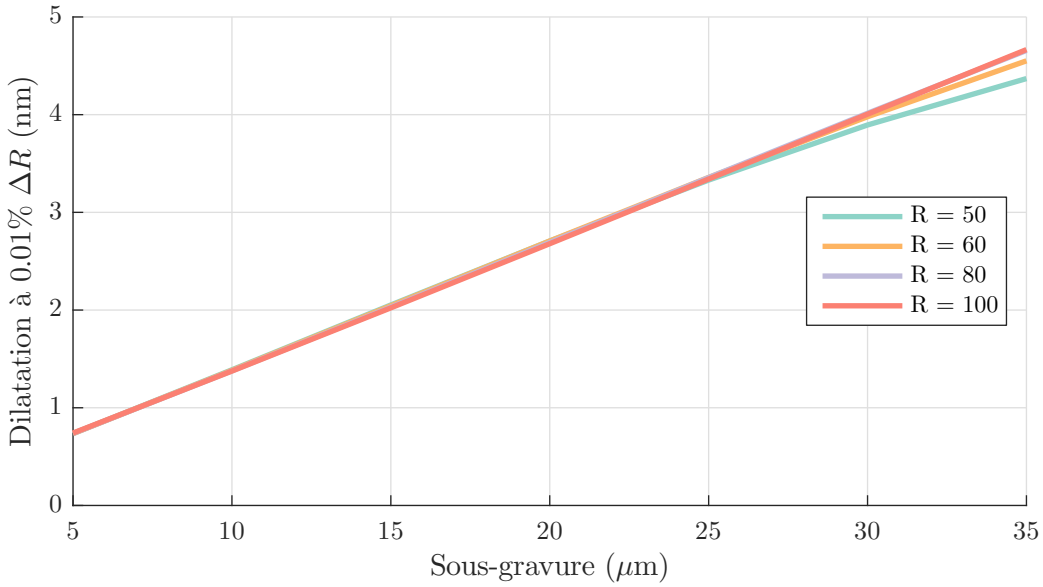


Figure 4.5 Expansion du rayon à 0.01% pour plusieurs valeurs de sous-gravures. La dilatation dépend linéairement de la valeur de la sous-gravure et ne varie que très peu selon le rayon. En posant $E = 4\,\text{GPa}$ et $\nu = 0.22$.

devient alors :

$$S = \lambda \left(f(E,\nu) \frac{d\epsilon}{dc} \frac{u}{R} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dc} \right) \tag{4.3}$$

où $f(E,\nu)$ vaut environ 1.3 pour $E = 4\,\text{GPa}$ et $\nu = 0.22$ selon la figure 4.5. Il est possible que cette fonction s'exprime à partir d'un modèle mécanique plus complet. Puisque plusieurs valeurs du module de Young E et du coefficient de Poisson ν sont rapportés dans la littérature, il peut être difficile de modéliser adéquatement le mécanisme de dilatation. Or, selon des simulations détaillées dans l'annexe G, il est raisonnable de fixer $f(E,\nu)$ à 1.3 pour les différentes valeurs de E et de ν possibles pour le SU-8.

La validation de ce modèle permettrait de confirmer l'hypothèse que la sensibilité peut être améliorée par l'utilisation de cette géométrie en augmentant le rapport u/R. Ainsi, le premier objectif de recherche de ce mémoire serait complété.

Pour valider ce modèle expérimentalement, la sensibilité à l'humidité est mesurée pour plusieurs cavités ayant des combinaisons de rayons et de sous-gravures différentes afin de la relier à différents rapports u/R. Les rayons des cavités sont de 50, 60, 80 et 100 µm et les sous-gravures sont de 10, 15, 20 et 25 µm. La figure 4.6 montre le spectre d'une cavité (rayon de 50 µm et sous-gravure de 10 µm) et la figure 4.7 montre un décalage de 642 pm du pic de

résonance à 1540 nm lors de l'application d'une concentration de 1577 ppm d'humidité sur la cavité.

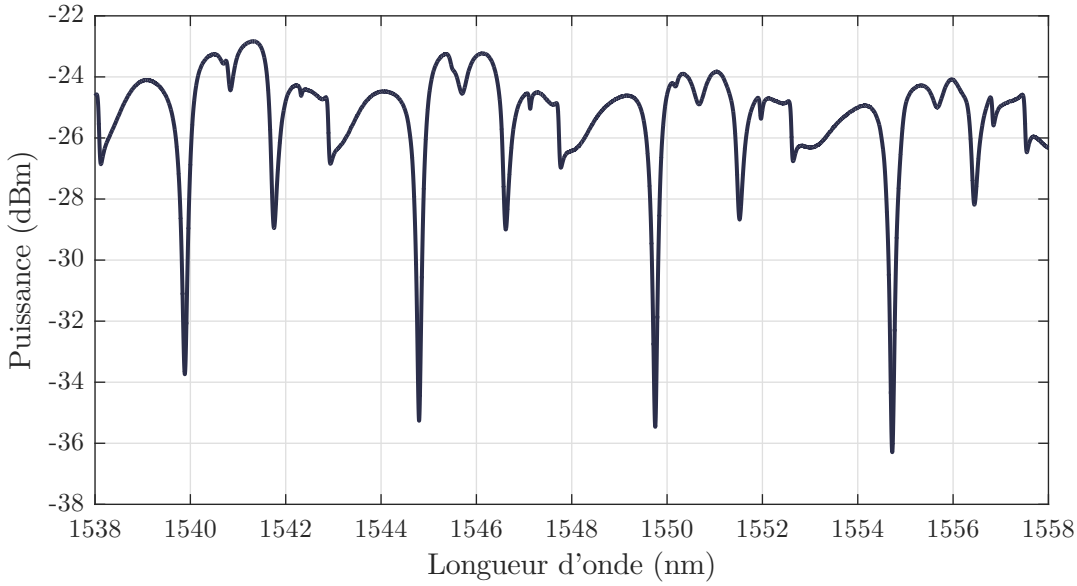


Figure 4.6 Spectre d'une cavité ayant un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm.

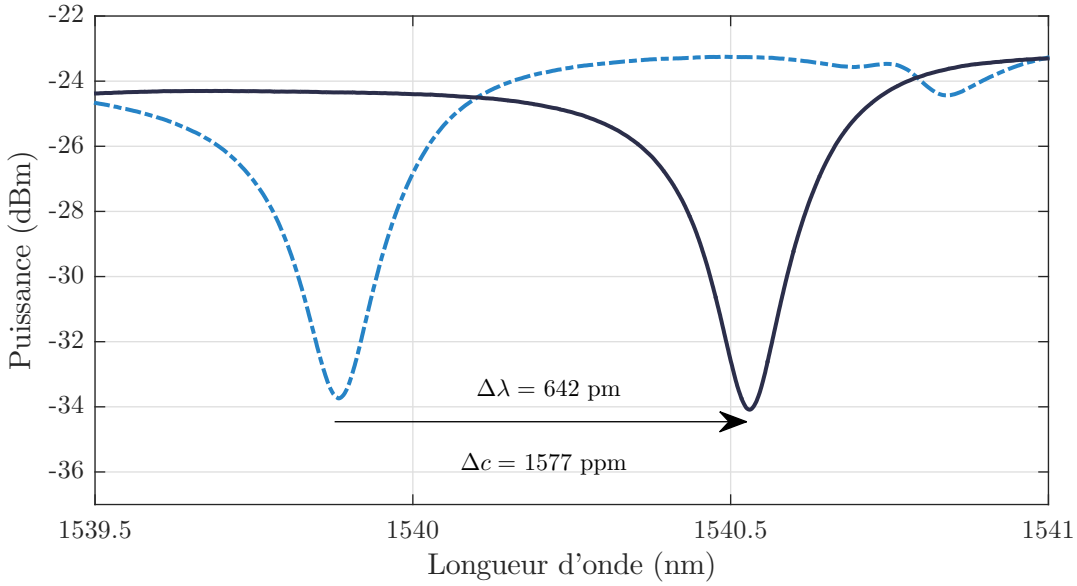


Figure 4.7 Décalage du pic à 1540 nm lors de l'exposition à une concentration de 1577 ppm d'humidité. Le décalage observé est de 642 pm.

La figure 4.8 illustre l'évolution temporelle de la position du pic de résonance qui était initialement situé à 1540 nm ainsi que les concentrations d'humidité appliquées dans le temps.

Il est possible d'observer que le décalage spectral a lieu au même moment que lorsqu'une concentration est appliquée et qu'il retourne à sa position initiale lorsque la cavité cesse d'être exposée à l'analyte. De plus, l'amplitude du décalage semble proportionnelle à la concentration d'humidité appliquée.

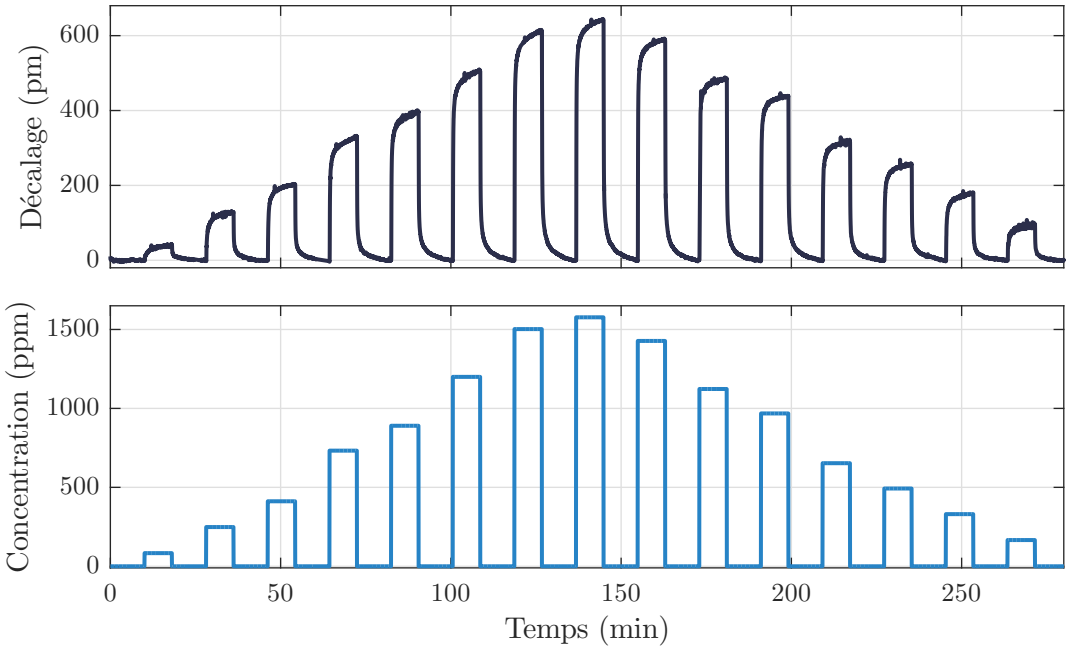


Figure 4.8 Décalage du pic à 1540 nm selon les concentrations d'humidité appliquées dans le temps.

La figure 4.9 illustre le décalage spectral en fonction de la concentration d'humidité pour la même cavité à 1540 nm. La sensibilité peut être calculée à l'aide d'une régression linéaire et est de (0.39 ± 0.02) pm/ppm (avec $R^2 = 0.994$) dans le cas de cette expérience. Le bruit moyen est estimé à 4.46 pm pour le suivi de la position du pic à 1540 nm. La limite de détection est donc estimée à 11 ppm pour l'humidité en utilisant la relation 3.2.

La figure 4.10 illustre les résultats où la sensibilité des différentes cavités divisée par la longueur d'onde est tracée en fonction du rapport u/R. Les différentes sensibilités ont été mesurées en suivant la position de pics se situant entre 1500 et 1600 nm. L'incertitude sur la sensibilité est calculée à partir de l'intervalle de confiance à 95% déterminée par MATLAB lors du calcul d'une régression. Quant à l'incertitude sur le rapport u/R, elle est déterminée en utilisant une incertitude de 1 µm pour la sous-gravure et le rayon. Les différentes structures fabriquées offrent des rapports se situant entre 0.1 et 0.5. Il est tout de même possible d'observer une tendance linéaire où la sensibilité augmente avec le rapport, ce qui est en accord avec le modèle proposé de l'équation 4.2.

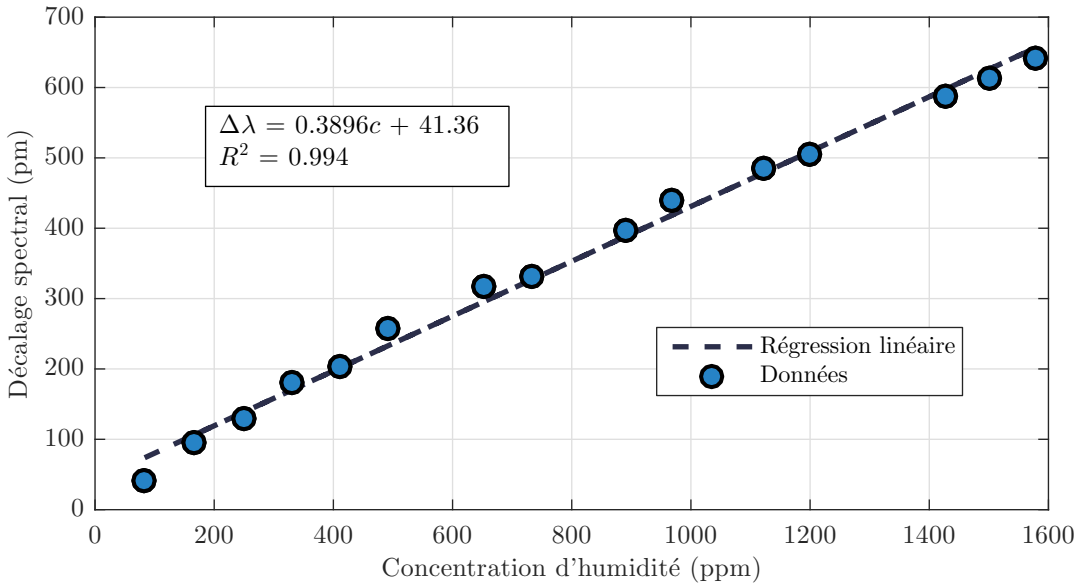


Figure 4.9 Courbe de sensibilité du pic à 1540 nm en fonction de la concentration d'humidité pour une cavité avec un rayon de 50 µm et une sous-gravure de 10 µm.

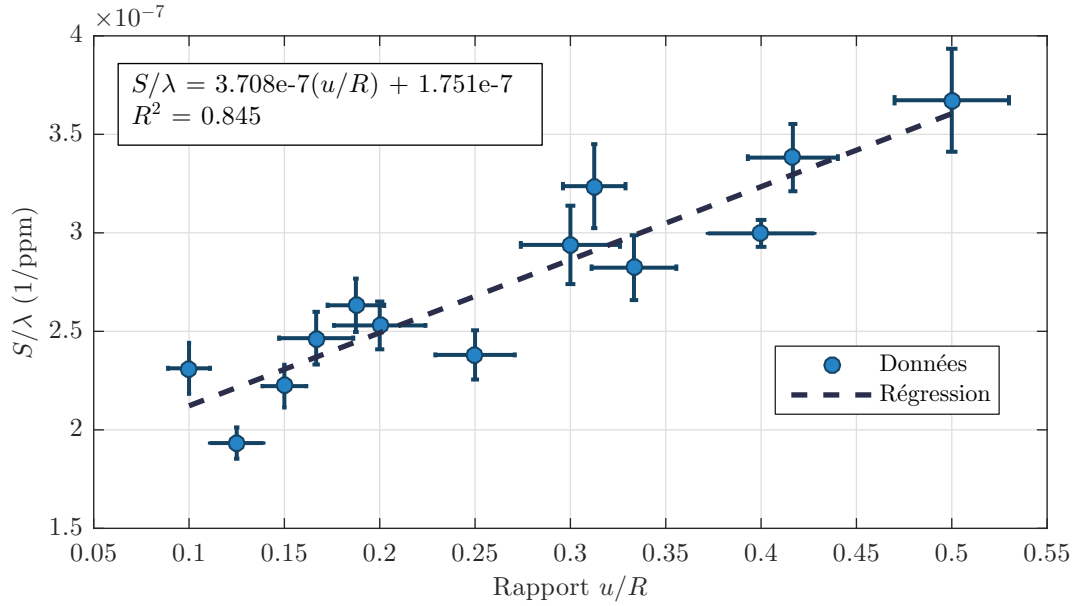


Figure 4.10 Sensibilité à l'humidité des cavités en SU-8 en fonction du rapport u/R.

En appliquant une régression linéaire, il est techniquement possible de retrouver à la fois le coefficient d'expansion linéaire et le coefficient de variation d'indice de réfraction du SU-8 en fonction de la concentration d'humidité à partir du modèle 4.2. La régression donne la formule de la droite suivante (avec un coefficient de détermination R^2 de 0.845) :

$$\frac{S}{\lambda} = 3.708 \times 10^{-7} \frac{u}{R} + 1.751 \times 10^{-7}$$

Le coefficient de dilatation en fonction d'une concentration d'humidité (en ppm) est alors de $\frac{d\epsilon}{dc} = 2.85 \times 10^{-7}\,1/\text{ppm}$ (avec $f(E,\nu) = 1.3$), ce qui correspond à un coefficient de dilatation d'environ $\frac{d\epsilon}{dc} = \alpha_{RH,L} = 7.92 \times 10^{-5}\,1/\%\text{RH}$ (en prenant 1%RH = 277.9 ppm obtenu avec P_v = 2816.2 Pa à $T = 23\,°\text{C}$). Cette valeur est différente, mais du même ordre de grandeur de ce qui se trouve dans la littérature. Schmid *et al.* avaient déterminé des coefficients d'expansion volumique entre $2.53 \times 10^{-5}\,1/\%\text{RH}$ et $5.23 \times 10^{-5}\,1/\%\text{RH}$ pour différentes structures [79]. Le tableau 4.1 compare la valeur calculée avec ces autres valeurs. Le coefficient du modèle présenté est cependant un coefficient linéaire, mais il peut être comparé en estimant que le coefficient volumique vaut trois fois le coefficient linéaire ($\alpha_{RH,V} = 3\alpha_{RH,L}$). Ainsi, le coefficient d'expansion des cavités serait environ 5 fois plus élevé que la plus haute valeur mesurée par Schmid *et al.*, mais peut s'expliquer par les différences entre les procédés de fabrication. En effet, ces derniers ont effectivement noté que l'historique du polymère semble fortement influencer ses propriétés, dont sa capacité à se dilater lors de l'absorption d'humidité.

Tableau 4.1 Comparaison du coefficient de dilatation du SU-8 en fonction de la concentration d'humidité selon le type de structure étudié. Les coefficients volumiques $\alpha_{RH,V}$ ont été transformés en coefficients linéaires $\alpha_{RH,L}$.

Structure	$\alpha_{RH,L}$ ($\times 10^{-6} 1/\%\text{RH}$)	**Référence**
Microrubans	8.43–17.43	[79]
Charnières	12.2	[79]
Microdisques	~ 79.2	Ce travail

Il est difficile de déterminer si ce coefficient calculé est véritablement le coefficient d'expansion linéaire, mais le fait que cette valeur soit relativement proche d'autres valeurs dans la littérature peut être un indicateur que le modèle a le potentiel de bien représenter le phénomène.

Le coefficient de variation d'indice de réfraction en fonction de la concentration d'humidité $\frac{dn}{dc}$ est estimé à environ $2.77 \times 10^{-7}\,\text{RIU/ppm}$ ou $7.7 \times 10^{-5}\,\text{RIU}/\%\text{RH}$ en prenant $n = 1.58$. Il n'existe pas de mesure directe similaire dans la littérature, mais cette valeur peut-être comparée à la sensibilité de disques en SU-8 intégrés sur substrat de Eryürek *et al.* dont la variation

d'indice est estimée comme étant le principal mécanisme contribuant au décalage spectral. En effet, ces derniers ont déterminé une sensibilité d'environ 7×10^{-5} RIU/%RH [80]. Le coefficient obtenu à l'aide du modèle semble donc être en accord avec ce qu'ils ont pu observer tel que nous pouvons l'observer au tableau 4.2.

Tableau 4.2 Comparaison du coefficient de variation d'indice de réfraction du SU-8 en fonction de la concentration d'humidité.

Structure	$\frac{dn}{dc}$ ($\times 10^{-5}$RIU/%RH)	**Référence**
Microdisques (sur substrat)	~ 7	[80]
Microdisques	~ 7.7	Ce travail

4.3 Sensibilité à la température

Lors de la caractérisation d'un senseur, il est aussi important de déterminer la sensibilité à d'autres paramètres externes dont le plus influent étant la température. L'expérience est donc répétée pour une seule cavité, mais cette fois-ci en contrôlant la température de la cavité à l'aide d'un élément Peltier.

Pour réaliser cette expérience, le montage a été modifié de sorte à y intégrer un élément Peltier et un thermocouple en contact avec le substrat de l'échantillon. Un régulateur PID (proportionnel, intégral, dérivé) est programmé et intégré au montage afin de réguler la température de l'échantillon à une température désirée. Pour mesurer la sensibilité en température, la cavité est soumise à des températures différentes tout en revenant à une température de référence afin de mesurer précisément le décalage spectral d'un pic. La figure 4.11 illustre un schéma de ce montage.

La mesure a été effectuée avec une cavité ayant un rayon de 60 µm et une sous-gravure de 10 µm. La plage de température étudiée est de 18 à 38 °C en prenant 16 °C comme référence. Cette plage de température a été choisie en fonction de la capacité du régulateur à maintenir la température avec un faible bruit tout en évitant l'utilisation d'un courant trop élevé pour l'élément Peltier. La figure 4.12 montre le décalage enregistré d'un pic de la cavité et la température appliquée au cours de l'expérience. La figure 4.13 présente le décalage en fonction de la température pour le pic à 1567.8 nm.

Il est possible d'observer que la température a un effet de *blue-shift* sur la cavité, donc que le décalage se fait vers les longueurs d'onde plus courtes, et que l'amplitude de décalage est importante par rapport aux décalages observés avec l'humidité. En effet, le décalage spectral à 38 °C est de -3.845 nm et est d'un ordre de grandeur supérieur aux décalages observés avec l'humidité. En appliquant une régression linéaire, on détermine que la sensibilité est

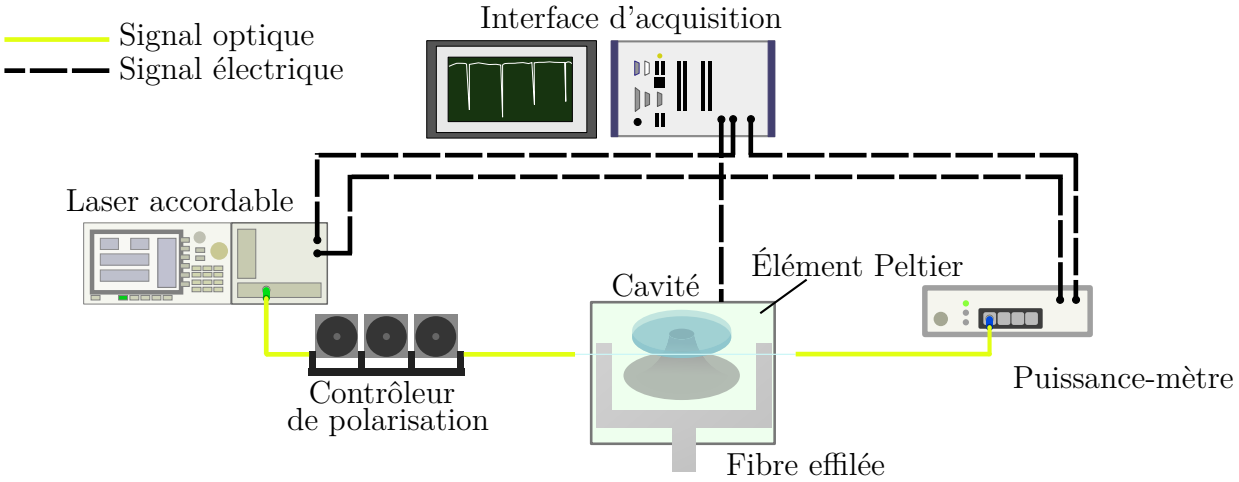


Figure 4.11 Schéma du montage optique

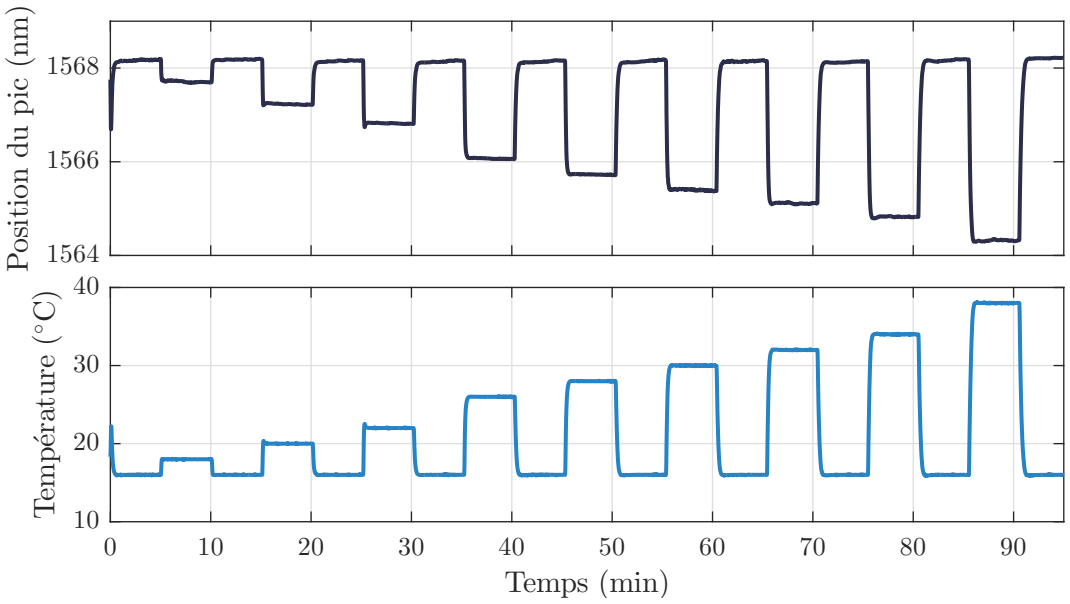


Figure 4.12 Décalage en fonction de la température appliquée à l'élément Peltier.

d'environ −169.7 pm/°C. La limite de détection a aussi été estimée à environ 0.02 °C. L'effet de la température sur la cavité est donc très important et doit être considéré dans les mesures avec les gaz.

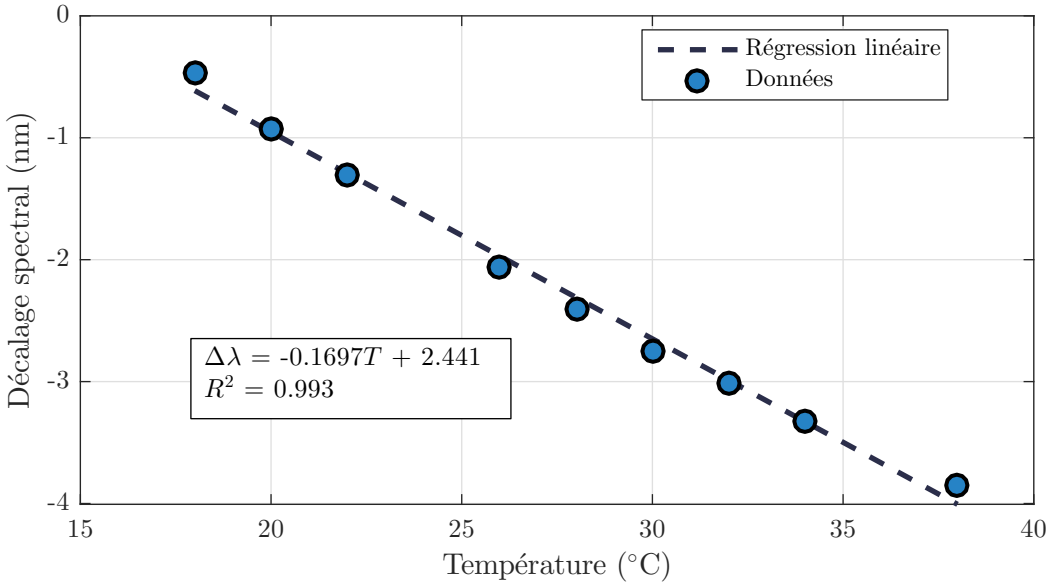


Figure 4.13 Sensibilité en température de la cavité entre 18 et 38 °C.

Il est possible de vérifier la valeur de sensibilité en température à l'aide de l'équation 3.3. La relation 4.4 suivante est obtenue.

$$S_T = \frac{d\lambda}{dT} = \lambda \left(f(E,\nu) \frac{d\epsilon}{dT} \frac{u}{R} + \frac{dn}{dT} \frac{1}{n} \right) \tag{4.4}$$

où $\frac{d\epsilon}{dT}$ est le coefficient de dilatation thermique et $\frac{dn}{dT}$ le coefficient thermo-optique. Une variété de ces valeurs ont été présentées dans la littérature pour le SU-8. Cependant, ces valeurs diffèrent d'une référence à une autre et semblent dépendre de la manière dont l'échantillon de SU-8 a été préparé. Pour le coefficient de dilatation thermique, la valeur de 5.2×10^{-5} 1/K est choisie [104] et -1.8×10^{-4} RIU/K pour le coefficient thermo-optique [105].

En appliquant ces coefficients dans l'équation 4.4, une sensibilité de −161.5 pm/°C est obtenue à 1567.8 nm. Cette valeur calculée est relativement proche de la sensibilité mesurée, soit avec un écart d'environ 5%, et semble indiquer que le modèle est adéquat pour estimer la sensibilité. Il serait intéressant de répéter l'expérience avec les différentes combinaisons de rayons et de sous-gravures tel qu'effectué à la section précédente pour voir si il est possible de retrouver des coefficients de dilatation thermique et thermo-optique similaires à ce qui se trouve dans la littérature avec ce modèle.

4.4 Temps de réponse

Une autre caractéristique importante d'un senseur est son temps de réponse à l'exposition d'une concentration de gaz. Le temps de réponse peut être défini de différentes manières. La figure 4.14 montre cinq cycles où une concentration de 1784 ppm d'humidité est appliquée à une cavité ($R = 50\,\mu m$ et $u = 10\,\mu m$) afin d'observer le temps requis pour qu'un pic à 1598.5 nm soit décalé à sa valeur maximale. En définissant le temps de réponse comme étant le temps requis pour atteindre 90% de la valeur maximale de décalage, le temps de réponse moyen est de 110 s alors que le temps moyen de désorption ou descente est de 100 s. Il est cependant possible d'observer que le pic se décale rapidement au début et atteint 75% de la valeur maximale après seulement 14 s. La structure réagit donc relativement rapidement à l'absorption de l'humidité et un décalage plus lent semble se produire peu après. Puisque le décalage spectral semble avoir une allure exponentielle, une autre manière de caractériser la réponse temporelle de la cavité est de déterminer la constante de temps τ en appliquant le modèle suivant comme régression :

$$\Delta\lambda(t) = A(1 - Be^{-(t-t_0)/\tau}) \tag{4.5}$$

où A et B sont des paramètres déterminés par la régression. A correspond à la valeur maximale de $\Delta\lambda$ atteinte après un temps infini. L'application d'une somme de deux exponentielles semble cependant beaucoup mieux représenter la variation temporelle du décalage. En appliquant cette régression à la troisième étape commençant à 60 min, nous obtenons ainsi deux constantes de temps τ de 3 et 78 s qui sont probablement associés à des mécanismes de diffusion rapide et lent respectivement.

Saunders *et al.* ont aussi observé que la diffusion de l'eau dans une couche de SU-8 se décrivait mieux par deux mécanismes indépendants [74]. Ils estiment que le mécanisme le plus rapide serait un phénomène local de restructuration des couches près de la surface lors de l'absorption alors que le mécanisme lent serait la diffusion dans le reste du volume. Ils ont ainsi mesuré des coefficients de diffusion de $61.2 \times 10^{-9}\,cm^2/s$ et de $5.67 \times 10^{-9}\,cm^2/s$ respectivement pour ces mécanismes. Sachant que la réponse du senseur peut être limitée par la diffusion du gaz dans le polymère, il est possible d'estimer un temps de réponse τ_D à partir d'un coefficient de diffusion D avec la relation suivante [106] :

$$\tau \approx \frac{d^2}{3D} \tag{4.6}$$

où d est la distance que le gaz doit parcourir dans le polymère. En prenant d égal à la moitié

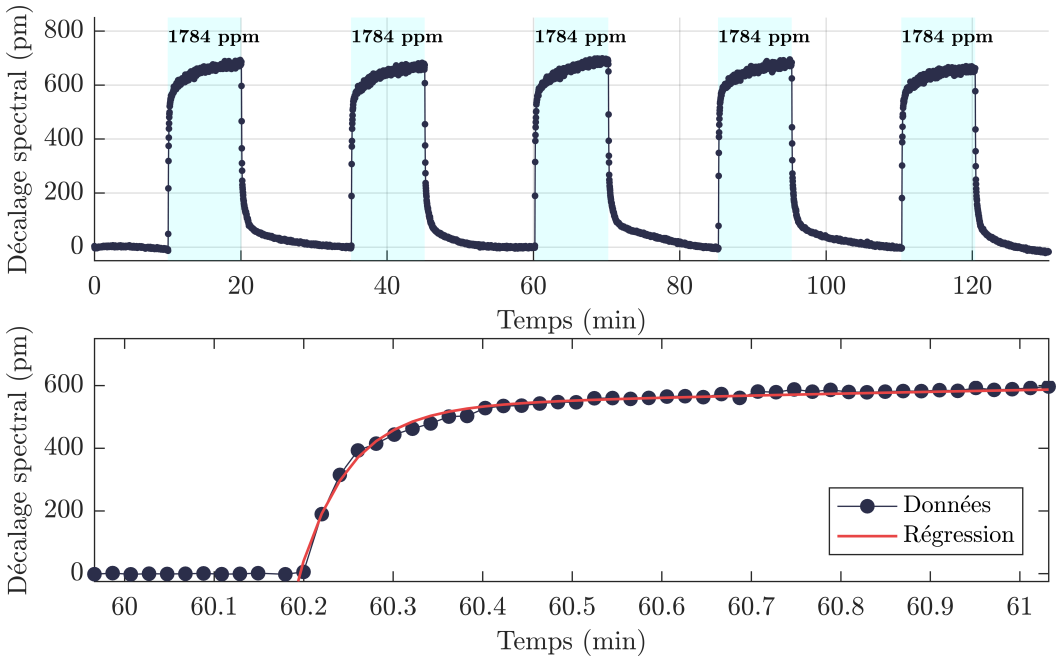


Figure 4.14 Évaluation du temps de réponse. Figure du haut : cycles d'exposition à une concentration de 1784 ppm. Figure du bas : vue agrandie du décalage au début du troisième cycle.

de l'épaisseur du résonateur ($\sim 350\,\text{nm}$) et les deux constantes de diffusions déterminées par Saunders *et al.*, nous obtenons des temps de réponse de 7 ms et 72 ms. L'humidité peut donc diffuser très rapidement vers le centre du résonateur dans la direction axiale.

Pour ce montage, il n'y pas que la diffusion de l'eau dans le polymère à considérer, mais également la diffusion de la vapeur d'eau dans l'air et la distance que l'analyte doit parcourir à partir du bulleur.

Le coefficient de diffusion de l'eau dans l'air est de $2.42 \times 10^{-1}\,\text{cm}^2/\text{s}$ à température ambiante [1] et est supérieur de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients de diffusion dans le polymère. Il est donc raisonnable d'estimer que le temps de réponse est principalement limité par la diffusion de l'analyte dans le système d'injection de gaz. Cela peut expliquer les temps de réponse lents mesurés.

4.5 Conclusion

Les résultats précédents montrent que les résonateurs optiques en SU-8 peuvent supporter des modes de galerie et être sensibles à l'humidité. De plus, nous avons pu observer que

1. https ://www.engineeringtoolbox.com/air-diffusion-coefficient-gas-mixture-temperature-d_2010.html

la proportion du rayon du disque qui n'est pas attaché à un pilier a une influence sur la sensibilité du dispositif. Un rapport u/R plus élevé offrirait donc une plus grande sensibilité à la détection de l'humidité. Ces observations sont en accord avec le modèle 4.2 confirmant que la géométrie d'un disque sur un pilier est en mesure de profiter davantage du mécanisme de dilatation du polymère afin d'augmenter la sensibilité. Le premier objectif de recherche de ce mémoire peut donc être considéré comme étant accompli. La mesure de la sensibilité de ces cavités à différents gaz est présentée au prochain chapitre. Cette étude va aussi permettre d'effectuer une comparaison avec les sensibilités obtenues avec la cavité Fabry-Pérot pour déterminer s'il y a une amélioration de la sensibilité en utilisant ces cavités à modes de galerie.

Le facteur de qualité mesuré est en fait celui du système total tel que décrit à la section 2.1.4 et peut donc changer selon le coefficient de couplage entre la microcavité et la fibre effilée. La fibre effilée est un composant fragile et il peut être difficile de maintenir le système dans des conditions de couplage optimales tout au long de l'expérience.

Quelques mesures ont produit des résultats aberrants qui ne suivent pas la tendance lors de la détermination de la dépendance de la sensibilité au rapport géométrique u/R. Les complications sont souvent reliées aux sous-gravures supérieures à 10 µm. En effet, une grande sous-gravure implique que davantage de modes radiaux peuvent survivre dans le microrésonateur, ce qui augmente le nombre de modes de résonances observables dans le spectre de transmission et peut compliquer le suivi de la position d'un mode de résonance. La disponibilité de plusieurs modes peut entraver aussi la stabilité du couplage avec un mode en particulier lors d'une expérience qui peut durer plusieurs heures. En général, le couplage avec le premier mode radial est souvent favorisé et offre le meilleur signal. Par contre, la dilatation de la cavité qui est répétée plusieurs fois pendant des heures change les conditions de couplage au cours d'une expérience et peut ainsi favoriser le couplage de modes radiaux supérieurs plutôt que le premier mode radial si la fibre effilée est mal positionnée. Une autre explication vient aussi du fait que puisqu'il y a des cavités qui n'ont pas eu les mêmes sous-gravures, elles n'ont donc pas nécessairement été soumises aux mêmes conditions de fabrication. Une étude statistique répétée avec le plus de paramètres contrôlés possible pourrait fournir des résultats beaucoup plus représentatifs. Une étude approfondie sur l'effet d'autres paramètres sur la sensibilité tels que le temps et la température de recuit du SU-8 avant la gravure du silicium et l'épaisseur des disques permettrait d'améliorer le modèle développé. Il serait aussi intéressant d'essayer de mesurer la sensibilité de microdisques de très petite taille, soit avec des rayons de 40 µm de sorte à accéder plus facilement à des rapports u/R élevés. Le couplage d'une fibre effilée avec ces cavités sera cependant un défi.

Les cavités en SU-8 sont aussi très sensibles à la température. Il s'avèrera donc un défi de parvenir à développer un système pouvant opérer à température ambiante. Il est fort probable qu'un senseur basé sur ces cavités doit nécessairement être multiplexé avec un senseur de température optique pour découpler l'effet de la température de l'effet d'une concentration d'analyte absorbée.

Finalement, il est possible que le temps de réponse réel soit beaucoup plus petit que ce qui est observé. Le temps de réponse semble être limité par la diffusion de l'analyte dans le montage. Il est donc possible que le temps de réponse dépend du débit du mélange d'analyte et d'azote envoyé vers le dispositif. Le temps de réponse peut donc être plus long pour des débits très petits comparés à des grands débits. Pour que le système puisse fournir un meilleur temps de réponse, un réservoir peut être positionné juste avant la sortie vers la cavité et séparée par une valve pneumatique. Il servirait à créer un volume suffisant avec la concentration désirée et à l'équilibre.

CHAPITRE 5 APPLICATION À LA DÉTECTION DE GAZ

Pour répondre au premier objectif de recherche, la section précédente a démontré la sensibilité des microcavités en SU-8 à l'humidité et que le mécanisme de dilatation semble jouer un grand rôle dans la réponse de la cavité. Il serait maintenant intéressant de voir si ces cavités sont sensibles à d'autres composés et aussi si elles ont des sensibilités différentes dans le but de développer des senseurs de gaz, qui est le deuxième objectif de recherche de ce mémoire.

Pour la comparaison de la sensibilité avec les différents composés, le rayon est fixé à 50 µm avec une sous-gravure de 10 µm. Cette taille est choisie, car un intervalle spectral libre plus élevé permet d'observer des grands déplacements de pics et donc d'avoir une meilleure résolution sur la sensibilité. La plus petite sous-gravure fabriquée a été choisie pour avoir une meilleure stabilité mécanique du disque.

5.1 Choix des composés

Un bon indicateur que le SU-8 est effectivement sensible à d'autres composés sont les résultats rapportés par Jubinville *et al.* où ils ont mesuré des sensibilités différentes pour le toluène, le 1-butanol, le limonène et l'acide pentanoïque (acide valérique) avec une cavité Fabry-Pérot fonctionnalisée avec du SU-8 [29].

Pour plusieurs de ces composés, il y a un intérêt à développer un senseur capable de les détecter en raison de leur utilisation abondante en industrie et la faible disponibilité de senseurs suffisamment sensibles pour les détecter et à faible coût.

Les composés en phase vapeur testés pour cette étude sont le toluène, le limonène, le 1-butanol et l'acide pentanoïque, soient les mêmes testés par Jubinville *et al.* pour être en mesure de comparer les résultats de cette étude avec leurs travaux. En plus de ces composés, l'isopropanol est aussi testé. La sensibilité à l'humidité a été mesurée pour cette taille de cavité à la section 4.2 au chapitre précédent. La méthodologie décrite à la section 3.3 est alors appliquée pour chacun de ces produits. Le tableau D.1 en annexe affiche les coefficients d'Antoine associés à ces composés pour calculer la pression de vapeur à saturation avec l'équation 3.5. Le tableau D.2 situé en annexe détaille l'origine des composés utilisés pour cette expérience.

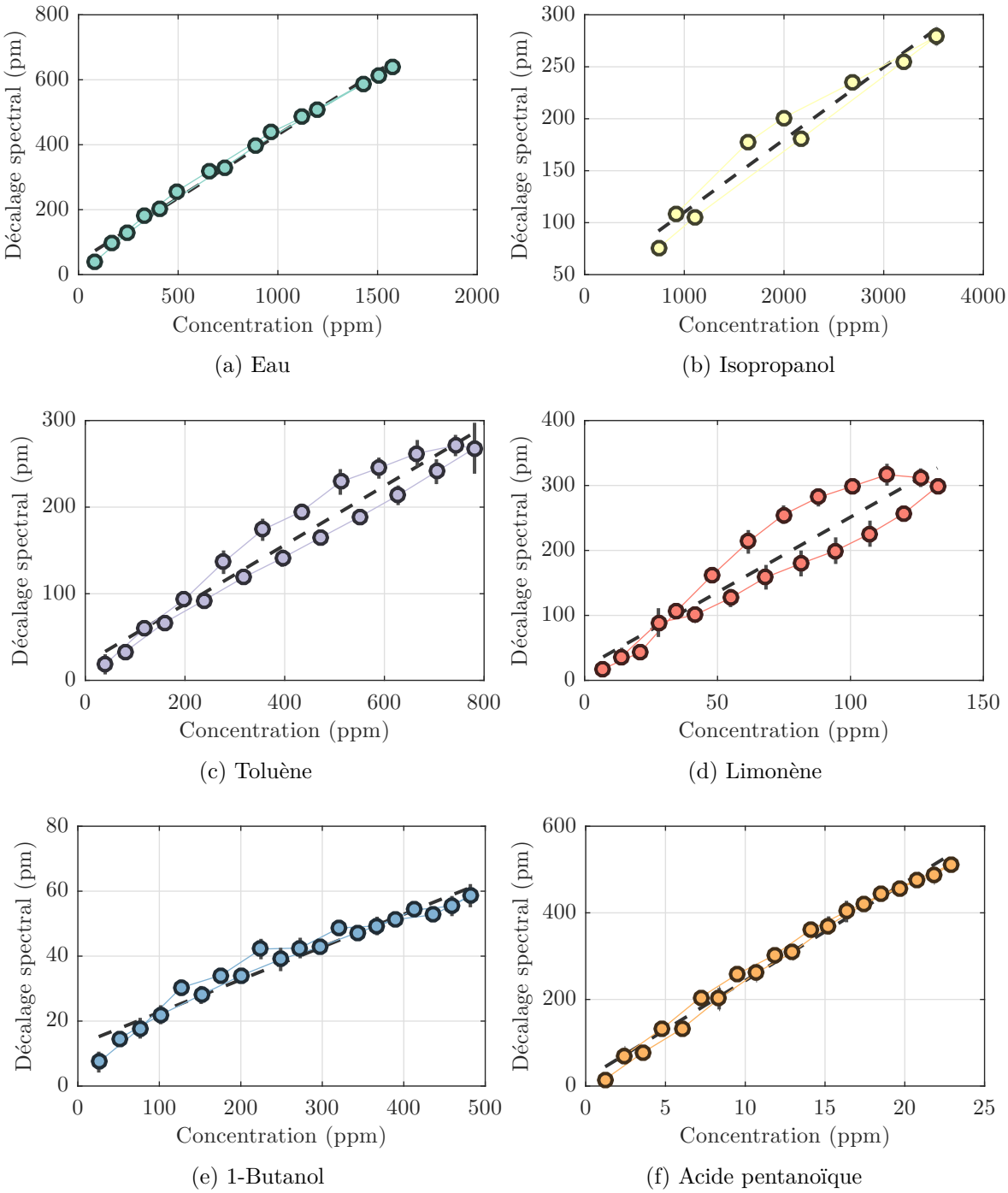
5.2 Résultats

Différents composés ont été insérés dans le bulleur et leur sensibilité a été mesurée. En raison des pressions de vapeur différentes, il est difficile de maintenir les mêmes plages de concentration pour chaque composé sans que le débit d'analyte ne soit affecté. Il était plutôt préférable de maintenir le débit porteur Φ_1 entre 325 et 425 sccm pour ces expériences avec le débit d'injection dans le bulleur Φ_2 variant de 1 à 20 sccm. Le débit porteur peut être modifié au sein d'une même expérience puisque le décalage spectral est mesuré localement. Le système couplé de la fibre effilée au résonateur peut cependant devenir moins stable avec un débit plus élevé (supérieur à 500 sccm). Les courbes de sensibilité pour les six composés sont affichées à la figure 5.1.

Tous les produits ont montré une reproductibilité des résultats en étant capables de retourner à l'état initial lorsque le débit d'analyte est remplacé par de l'azote pur. Un sommaire des résultats est affiché au tableau 5.1 où la sensibilité, la limite de détection estimée ainsi que la longueur d'onde utilisée y sont affichées. La figure 5.2 illustre les différences entre les sensibilités à l'aide d'un diagramme à barres.

Tableau 5.1 Sensibilités S pour les composés avec la longueur d'onde λ du mode suivi, la pression de vapeur à saturation P_v du composé et la limite de détection estimée.

Composé	λ (nm)	P_v à 23 °C (Pa)	S (pm/ppm)	LOD (ppm)
Eau	1540	2816.2	0.39 ± 0.02	11
Isopropanol	1569	6104.7	0.07 ± 0.01	64
Toluène	1581	3486.3	0.34 ± 0.04	32
Limonène	1591	242.8	2.3 ± 0.4	6
1-Butanol	1504	756.2	0.10 ± 0.01	26
Acide pentanoïque	1576	36.2	23 ± 1	0.6



(a) Eau

(b) Isopropanol

(c) Toluène

(d) Limonène

(e) 1-Butanol

(f) Acide pentanoïque

Figure 5.1 Décalage spectral en fonction de la concentration pour plusieurs gaz. a) humidité b) isopropanol c) toluène d) limonène e) butanol f) acide pentanoïque.

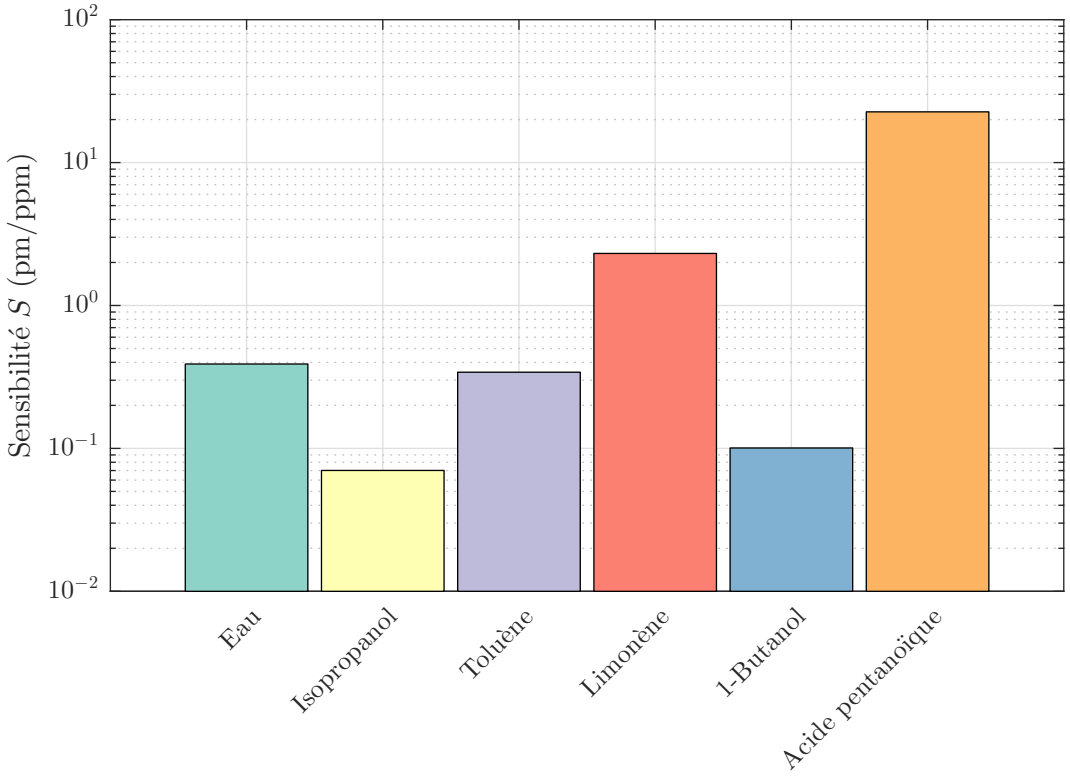


Figure 5.2 Comparaison des sensibilités obtenues.

En comparant les valeurs de sensibilité obtenues avec celles de la cavité Fabry-Pérot fonctionnalisée avec du SU-8 de Jubinville au tableau 5.2, il est possible de constater que les sensibilités des composés suivent le même ordre de différence d'ordre de grandeur au sein d'un même type de cavité. La seconde observation est qu'il une augmentation d'environ un ordre de grandeur pour les cavités en disques de ce travail par rapport aux cavités Fabry-Pérot avec le SU-8. Cela est vraisemblablement dû à la géométrie des disques permettant une expansion sans contrainte.

Tableau 5.2 Comparaison des sensibilités du disque avec la cavité Fabry-Pérot fonctionnalisée avec du SU-8.

Composé	S **(pm/ppm)**	
	Ce travail	**Fabry-Pérot/SU-8 [107]**
Eau	0.39	0.02
Isopropanol	0.07	-
Toluène	0.34	0.06
Limonène	2.3	0.35
1-Butanol	0.1	0.02
Acide pentanoïque	23	1.39

Le tableau 5.3 compare les limites de détection estimées des différents composés avec des limites de détection parmi les plus faibles se trouvant dans la littérature avec tout type de senseur confondu. Pour la majorité des composés, la limite de détection des microdisques en SU-8 est plus grande que ces limites de détection rapportées par la littérature. Parmi les dispositifs offrant ces faibles limites de détection, il y a des résonateurs mécaniques ainsi que des nanotiges en oxyde métallique qui ont un certain nombre de désavantages par rapport aux microdisques en SU-8 dont la complexité du traitement de signal et l'alimentation des dispositifs. Pour d'autres composés, il s'agit du Fabry-Pérot qui offre une meilleure limite de détection puisqu'il peut être fonctionnalisé avec d'autres polymères que le SU-8 comme le PDMS. Il est possible de constater que les microdisques se démarquent pour la détection de l'acide pentanoïque. En effet, il semble y avoir très peu de senseurs pouvant détecter ce composé, faisant du SU-8 un polymère intéressant le développement de senseurs pour détecter l'acide pentanoïque. L'utilisation d'autres polymères que SU-8 pour faire les microdisques comme le PDMS n'exclut pas la possibilité d'atteindre des limites de détections encore plus faibles pour les autres composés.

Tableau 5.3 Comparaison des limites de détection estimées avec la littérature.

Composé	LOD **(ppm)**		**Structure et référence**
	Ce travail	**État de l'art**	
Eau	11	0.17	Résonateur mécanique [20]
Isopropanol	64	20	Nanotiges en SnO_2 [108]
Toluène	32	1.2	Résonateur mécanique [21]
Limonène	6	0.28	Fabry-Pérot [107]
1-Butanol	26	14	Fabry-Pérot [107]
Acide pentanoïque	0.6	1.3	Fabry-Pérot [107]

La figure 5.3 trace les sensibilités obtenues en fonction de la pression de vapeur à saturation des composés. Nous pouvons constater une tendance selon laquelle la sensibilité semble être inversement proportionnelle à la pression de vapeur à saturation du composé.

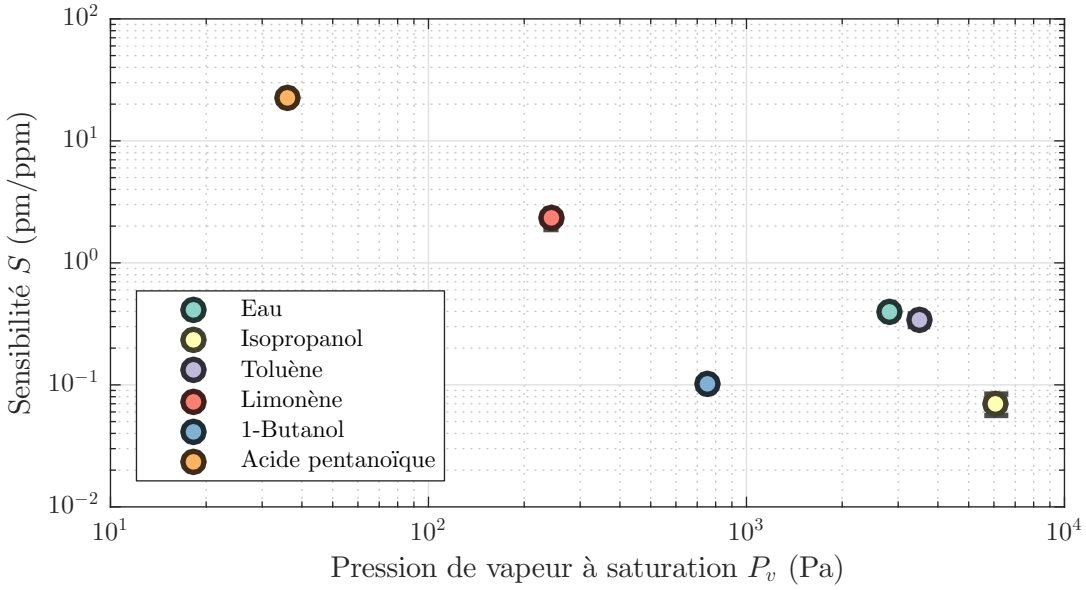


Figure 5.3 Sensibilité relative des composés en fonction de la pression de vapeur.

Une explication à cette tendance peut provenir du coefficient de partition K_{p-a} entre l'analyte et le SU-8. Quelques modèles ont été développés pour tenter de prédire la valeur du coefficient de partition comme le modèle suivant [109] :

$$K_{p-a} = \frac{\rho_1 RT}{\gamma_2 M_1 p_2} \tag{5.1}$$

où ρ_1 et M_1 sont respectivement la densité et la masse molaire du polymère, p_2 la pression de vapeur de l'analyte à saturation, R la constante des gaz parfaits puis T la température. Le coefficient γ_2 est le coefficient d'activité de vapeur du composé.

En considérant que la sensibilité est proportionnelle au coefficient de partition K_{p-a} entre le polymère et l'air, cette observation est en accord avec la relation 5.1 où K_{p-a} est inversement proportionnelle à la pression de vapeur à saturation de l'analyte p_2. Scholten *et al.* ont aussi observé que la sensibilité de leur résonateur recouvert de PDMS est proportionnelle au coefficient de partition et inversement proportionnelle à la pression de vapeur à saturation [43]. Les composés avec de faibles pressions de vapeur à saturation seraient donc en général parmi les gaz les plus sensibles. Cependant, Martos *et al.* ont observé que des valeurs de K_{p-a} plus élevées mènent à des temps de rétention plus longs de l'analyte dans le polymère [71].

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons traité de l'effet de l'absorption de certains gaz par le SU-8, leur sensibilité et avons déterminé leur limite de détection. L'acide pentanoïque s'avère être le produit offrant la plus grande sensibilité avec 23 pm/ppm. Une raison pouvant expliquer une sensibilité aussi élevée est la très faible pression de vapeur à saturation du composé. Ces différences en termes de sensibilité pour les microrésonateurs en SU-8 montrent le potentiel de leur utilisation dans des applications de détection de gaz. Il est donc raisonnable d'affirmer que le second objectif de recherche de ce mémoire a été atteint.

Les composés semblent en général offrir des sensibilités linéaires, spécifiques et avec un retour à l'état initial. Le 1-butanol a une sensibilité relativement faible par rapport aux autres et la réponse ne semble pas parfaitement linéaire. En effet, le taux semble plus élevé pour des concentrations faibles que pour des concentrations plus élevées. L'expérience a été répétée une deuxième fois et les mêmes observations ont été obtenues. Le limonène et le toluène semblent avoir un cycle d'hystérésis dans leur courbe de réponse. L'eau et le toluène ont des sensibilités similaires et l'isopropanol avec le 1-butanol aussi. Ces sensibilités croisées peuvent s'avérer être un problème pour l'utilisation du SU-8 dans une application où la détection de gaz où ces deux composés donnent le même signal pour une même concentration. Il sera nécessaire d'avoir des polymères avec des sensibilités assez différentes pour pouvoir découpler l'eau du toluène ou l'isopropanol du 1-butanol.

Les expériences ont été effectuées entre une et deux fois. Les mesures de quelques composés sont du même ordre de grandeur que des mesures préliminaires [110].

La pression de vapeur à saturation semble être un bon indicateur pour déterminer la sensibilité. Cette dépendance vient aussi du fait que la sensibilité est calculée par rapport à la concentration dans l'air et non la concentration dans le polymère. Il serait intéressant d'investiguer davantage ces mécanismes pour possiblement obtenir un modèle permettant d'estimer la sensibilité du polymère à un gaz.

D'autres solvants n'ont pas été mesurés comme le méthanol, car certains groupes ont observé qu'il peut dissoudre le SU-8. Il serait cependant intéressant de déterminer le taux de dégradation lors d'une exposition à ces solvants.

D'autres tests sont possibles avec le dioxyde de carbone, l'hexane et l'ammoniac. Il est possible que le SU-8 soit encore mieux adapté à d'autres composés d'où l'intérêt de développer un modèle permettant d'estimer la sensibilité d'un polymère à un gaz.

5.4 Recommandations

Quelques recommandations sont proposées afin de pousser certains aspects du projet et pour utiliser les connaissances acquises lors de ce travail afin de générer de nouvelles questions de recherche.

Étude sur les propriétés des polymères

Il serait intéressant d'effectuer l'étude de caractérisation du chapitre 4 sur d'autres combinaisons de polymère et de gaz afin de déterminer des coefficients permettant de caractériser la sensibilité du polymère à divers gaz. Il serait d'abord nécessaire de valider cette méthode en parvenant à mesurer les propriétés du polymère préparé dans des conditions similaires à celles de la fabrication des microdisques.

Il serait aussi intéressant d'étudier l'effet de divers traitements appliqués au SU-8 sur la sensibilité des microcavités et de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques [92, 111–114].

Développement d'une plateforme avec des guides d'onde intégrés

Une seule cavité ne peut pas être utilisée de manière fiable pour détecter plus qu'un gaz et la fibre effilée est un composant beaucoup trop fragile pour être encapsulé dans un dispositif commercial et reproductible à grande échelle. Un produit final exploitant ces microcavités serait nécessairement basé sur une plateforme avec des guides d'ondes intégrés. Pour être en mesure d'avoir des cavités conservant une sous-gravure, il faudrait considérer des guides d'onde suspendus [115] ou des guides d'onde placés sous les résonateurs pour faire un couplage vertical [116, 117]. Sur une telle plateforme, différents polymères peuvent être déposés en forme de disque avec la méthode de déposition par jet d'encre [77]. Les différents polymères pourraient aider à augmenter la sélectivité entre les différents gaz à détecter et ainsi développer un nez artificiel optique sur puce similaire à ce qui a été fait avec des microanneaux intégrés [40,118]. Si le choix des polymères est limité, il serait aussi possible de fonctionnaliser le SU-8 et créer des mélanges afin d'obtenir des sélectivités différentes.

Développement d'un modèle permettant de prédire la sensibilité et la sélectivité d'un senseur en polymère

Pour le développement d'un nez artificiel basé sur des polymères différents, nous souhaitons choisir les polymères adéquats permettant d'avoir une bonne sélectivité dans la détection de

différents gaz dans un mélange. La sensibilité à différentes combinaisons polymère-analyte est évaluée expérimentalement. Il serait pertinent d'avoir un modèle permettant de prédire la sélectivité d'un ensemble de polymères pour la détection d'un mélange de gaz. Le graphique 5.3 indique une tendance où la sensibilité du senseur pourrait dépendre fortement de la pression de vapeur à saturation.

Les interactions intermoléculaires entre le polymère et l'analyte et les propriétés physiques du polymère sont à considérer pour le développement d'un modèle plus complet. L'utilisation des paramètres de solubilité peut être un moyen d'évaluer l'affinité entre le polymère et l'analyte. Les paramètres de Hansen δ_d, δ_p et δ_h décrivent l'énergie d'interaction entre deux composés. Le paramètre δ_d est associé à l'énergie des forces de dispersion, δ_p à l'énergie des forces intermoléculaires et δ_h à l'énergie des liaisons hydrogène. Des coefficients similaires pour deux composés indiquent une forte interaction. Cette interaction peut être caractérisée par le distance R_a définie par :

$$R_a^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \tag{5.2}$$

où les indices 1 et 2 font référence à deux composés différents. Plus ce paramètre est petit, plus l'affinité peut être forte au point qu'un composé se dissout dans l'autre.

Le lecteur peut se référer aux thèses de Mednova [119] et de Saunders [106] pour davantage d'information par rapport aux observations d'interaction entre un analyte et le SU-8. Les travaux de Hierlemann *et al.* peuvent aussi être pertinents pour mieux comprendre l'origine de la sélectivité des polymères à différents gaz dans le cas du PDMS [120].

Pour les propriétés physiques du SU-8, la densité de réticulation et la porosité seraient des propriétés intéressantes à considérer pour la prédiction de la sélectivité.

CHAPITRE 6 CONCLUSION

Pour conclure, la fabrication de microrésonateurs en polymères sur pilier a été accomplie et leur utilisation pour mesurer des concentrations de gaz différents a été démontrée. Il a été observé que la géométrie du microdisque par rapport à la taille du pilier avait une influence sur la sensibilité en raison du degré d'attachement du résonateur pouvant restreindre la dilatation du polymère. L'hypothèse que ce rapport influence le mécanisme de dilatation du polymère est validée par simulation et aussi par l'observation d'une augmentation de la sensibilité. La méthode de mesure de la sensibilité des résonateurs avec plusieurs combinaisons de rayons et de sous-gravures est intéressante pour potentiellement déterminer des taux de dilatation et d'indice de réfraction d'un polymère en fonction d'une concentration de gaz quelconque. Il faudrait cependant effectuer des études statistiques afin de s'affranchir des variations dans les conditions de fabrication et trouver une manière d'évaluer plus rapidement la sensibilité.

La sensibilité aux vapeurs d'eau, d'isopropanol, de toluène, de limonène, de 1-butnaol et d'acide pentanoïque pour le SU-8 a été mesurée avec leur limite de détection. Il a ainsi été possible de déterminer que le SU-8 avait une grande sensibilité à l'acide pentanoïque par rapport aux autres composés avec une sensibilité relative de (23 ± 1)pm/ppm et une limite de détection estimée de 0.6 ppm. Une piste pouvant expliquer la sélectivité des différents gaz testés serait due aux différents coefficients de partition entre les gaz et le SU-8.

Les principales limitations sont l'utilisation unique du SU-8 comme polymère ayant des sensibilités croisées et l'intégration pour développer un dispositif sur puce. La haute sensibilité en température pose également un défi, puisqu'il peut être difficile de maintenir la température dans des conditions réelles. Un senseur de température ou une cavité identique scellée et isolée de tout gaz serait alors nécessaire pour découpler un décalage spectral dû à l'absorption d'un gaz par rapport à une variation de température. Une autre grande limitation est l'utilisation d'une fibre effilée dans le montage pour coupler la lumière dans les microcavités. Ce type de guide d'onde est difficile à encapsuler dans un dispositif commercial à cause de sa fragilité. L'intégration de ces cavités sur pilier sur une plateforme ayant des guides d'onde intégrés est à considérer. La méthode de fabrication limite également les polymères pouvant être exploités aux polymères photosensibles. Il serait intéressant d'explorer d'autres méthodes permettant de fabriquer des disques sur pilier pour accéder à d'autres polymères différents comme la méthode de déposition par jet d'encre. Le temps de réponse a également été étudié avec l'humidité. Il est estimé que le temps de réponse du senseur est très rapide et qu'il est principalement limité par l'acheminement de l'analyte à travers le montage.

Il serait aussi pertinent de voir si le procédé de microfabrication peut être optimisé pour réduire les variations dans les propriétés du SU-8 d'une fabrication à une autre. Des recuits à haute température pourraient stabiliser les propriétés et même augmenter la sensibilité des cavités.

Des améliorations seraient également intéressantes au montage d'injection de gaz. Pour effectuer un meilleur suivi des expériences, il serait utile d'ajouter des débitmètres, des senseurs de température et des senseurs de pression. La ventilation du laboratoire a aussi été problématique lors des expériences avec de grandes variations de température. La diminution de ces fluctuations en température et de pression dans le laboratoire pourrait aider à diminuer le bruit lors des expériences.

Pour optimiser le temps requis à faire ces nombreuses expériences, il serait nécessaire d'améliorer la méthode d'injection des gaz vers la cavité pour avoir une concentration uniforme. La fabrication d'une boîte avec un plus petit volume où la cavité et le support à fibre effilée peuvent y être scellés pourrait aider à diminuer le temps de réponse et réduire le temps requis pour effectuer une expérience.

Finalement, les cavités à modes de galerie semblent effectivement fournir des sensibilités supérieures à la cavité Fabry-Pérot fonctionnalisée. Ce dernier garde cependant l'avantage d'une encapsulation beaucoup plus simple que les microrésonateurs à haut facteur de qualité.

RÉFÉRENCES

[1] C. Bushdid, M. O. Magnasco, L. B. Vosshall et A. Keller, "Humans can discriminate more than 1 trillion olfactory stimuli," *Science*, vol. 343, n°. 6177, p. 1370–1372, mars 2014.

[2] C. M. Willis, S. M. Church, C. M. Guest, W. A. Cook, N. McCarthy, A. J. Bransbury, M. R. Church et J. C. Church, "Olfactory detection of human bladder cancer by dogs : proof of principle study," *Bmj*, vol. 329, n°. 7468, p. 712, sept. 2004.

[3] S. S. Murnane, A. H. Lehocky et P. D. Owens, *Odor thresholds for chemicals with established health standards*. AIHA, 2013.

[4] N.-H. Park, T. Akamatsu, T. Itoh, N. Izu et W. Shin, "Calorimetric thermoelectric gas sensor for the detection of hydrogen, methane and mixed gases," *Sensors*, vol. 14, n°. 5, p. 8350–8362, mai 2014.

[5] T. Goto, T. Itoh, T. Akamatsu, Y. Sasaki, K. Sato et W. Shin, "Heat transfer control of micro-thermoelectric gas sensor for breath gas monitoring," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 249, p. 571–580, oct. 2017.

[6] N. Illyaskutty, O. Kansizoglu, O. Akdag, B. Ojha, J. Knoblauch et H. Kohler, "Miniaturized single chip arrangement of a wheatstone bridge based calorimetric gas sensor," *Chemosensors*, vol. 6, n°. 2, p. 22, mai 2018.

[7] M. I. Mead, O. Popoola, G. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja, M. Hayes, J. Baldovi, M. McLeod, T. Hodgson, J. Dicks *et al.*, "The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks," *Atmospheric Environment*, vol. 70, p. 186–203, mai 2013.

[8] D. R. Miller, S. A. Akbar et P. A. Morris, "Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing : a review," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 204, p. 250–272, déc. 2014.

[9] H.-J. Kim et J.-H. Lee, "Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors : Overview," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 192, p. 607–627, mars 2014.

[10] J. Zhang, Z. Qin, D. Zeng et C. Xie, "Metal-oxide-semiconductor based gas sensors : screening, preparation, and integration," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 19, n°. 9, p. 6313–6329, janv. 2017.

[11] D. James, S. M. Scott, Z. Ali et W. T. O'hare, "Chemical sensors for electronic nose systems," *Microchimica Acta*, vol. 149, n°. 1-2, p. 1–17, févr. 2005.

[12] G. Korotcenkov, “Metal oxides for solid-state gas sensors : What determines our choice ?” *Materials Science and Engineering : B*, vol. 139, n°. 1, p. 1–23, avr. 2007.

[13] L. Zhu et W. Zeng, “Room-temperature gas sensing of zno-based gas sensor : A review,” *Sensors and Actuators A : Physical*, nov. 2017.

[14] J. Covington, J. Gardner, D. Briand et N. De Rooij, “A polymer gate FET sensor array for detecting organic vapours,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 77, n°. 1-2, p. 155–162, juin 2001.

[15] J. Janata, “Thirty years of CHEMFETs–a personal view,” *Electroanalysis : An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis*, vol. 16, n°. 22, p. 1831–1835, nov. 2004.

[16] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya et V. M. Mirsky, “Conducting polymers in chemical sensors and arrays,” *Analytica chimica acta*, vol. 614, n°. 1, p. 1–26, avr. 2008.

[17] E. Llobet, “Gas sensors using carbon nanomaterials : A review,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 179, p. 32–45, mars 2013.

[18] S. Yang, C. Jiang et S.-h. Wei, “Gas sensing in 2D materials,” *Applied Physics Reviews*, vol. 4, n°. 2, p. 021304, mai 2017.

[19] P. Qi, O. Vermesh, M. Grecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng et K. Cho, “Toward large arrays of multiplex functionalized carbon nanotube sensors for highly sensitive and selective molecular detection,” *Nano letters*, vol. 3, n°. 3, p. 347–351, févr. 2003.

[20] D. Southworth, L. Bellan, Y. Linzon, H. Craighead et J. Parpia, “Stress-based vapor sensing using resonant microbridges,” *Applied physics letters*, vol. 96, n°. 16, p. 163503, avr. 2010.

[21] S. B. Truax, K. S. Demirci, L. A. Beardslee, Y. Luzinova, A. Hierlemann, B. Mizaikoff et O. Brand, “Mass-sensitive detection of gas-phase volatile organics using disk microresonators,” *Analytical chemistry*, vol. 83, n°. 9, p. 3305–3311, avr. 2011.

[22] M. Benetti, D. Cannatà, E. Verona, A. P. Papavlu, V. C. Dinca, T. Lippert, M. Dinescu et F. Di Pietrantonio, “Highly selective surface acoustic wave e-nose implemented by laser direct writing,” *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 283, p. 154–162, mars 2019.

[23] C. McDonagh, C. S. Burke et B. D. MacCraith, “Optical chemical sensors,” *Chemical reviews*, vol. 108, n°. 2, p. 400–422, janv. 2008.

[24] J. Hodgkinson et R. P. Tatam, “Optical gas sensing : a review,” *Measurement Science and Technology*, vol. 24, n°. 1, p. 012004, nov. 2012.

[25] G. Stewart, W. Jin et B. Culshaw, "Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near-infrared," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 38, n°. 1-3, p. 42–47, janv. 1997.

[26] R. Siebert et J. Müller, "Infrared integrated optical evanescent field sensor for gas analysis : part I : system design," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 119, n°. 1, p. 138–149, mars 2005.

[27] C. Ranacher, C. Consani, A. Tortschanoff, R. Jannesari, M. Bergmeister, T. Grille et B. Jakoby, "Mid-infrared absorption gas sensing using a silicon strip waveguide," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 277, p. 117–123, juill. 2018.

[28] R. St-Gelais, G. Mackey, J. Saunders, J. Zhou, A. Leblanc-Hotte, A. Poulin, J. A. Barnes, H.-P. Loock, R. S. Brown et Y.-A. Peter, "Gas sensing using polymer-functionalized deformable Fabry–Perot interferometers," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 182, p. 45–52, juin 2013.

[29] P. Jubinville, R. Guertin, L. Erbilgin, W. Skene et Y.-A. Peter, "Selective in-plane fabry-pérot gas sensor functionalized with polymer," dans *2017 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*, Santa Fe, NM, USA, août 2017.

[30] M. R. Foreman, J. D. Swaim et F. Vollmer, "Whispering gallery mode sensors," *Advances in optics and photonics*, vol. 7, n°. 2, p. 168–240, juin 2015.

[31] S. Sridevi, K. Vasu, N. Bhat, S. Asokan et A. Sood, "Ultra sensitive NO2 gas detection using the reduced graphene oxide coated etched fiber Bragg gratings," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 223, p. 481–486, févr. 2016.

[32] D. J. Snelders, F. O. V. Mackenzie, A. Boersma et R. H. Peeters, "Zeolites as coating materials for fiber bragg grating chemical sensors for extreme conditions," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 235, p. 698–706, nov. 2016.

[33] Y. Chang, D. Hasan, B. Dong, J. Wei, Y. Ma, G. Zhou, K. W. Ang et C. Lee, "All-dielectric surface-enhanced infrared absorption-based gas sensor using guided resonance," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 10, n°. 44, p. 38 272–38 279, oct. 2018.

[34] J. Zhu, S. K. Ozdemir, Y.-F. Xiao, L. Li, L. He, D.-R. Chen et L. Yang, "On-chip single nanoparticle detection and sizing by mode splitting in an ultrahigh-Q microresonator," *Nature photonics*, vol. 4, n°. 1, p. 46, févr. 2010.

[35] L. He, Ş. K. Özdemir, J. Zhu, W. Kim et L. Yang, "Detecting single viruses and nanoparticles using whispering gallery microlasers," *Nature nanotechnology*, vol. 6, n°. 7, p. 428, juin 2011.

[36] Y. Zhi, X.-C. Yu, Q. Gong, L. Yang et Y.-F. Xiao, "Single nanoparticle detection using optical microcavities," *Advanced Materials*, vol. 29, n°. 12, p. 1604920, janv. 2017.

[37] J. T. Robinson, L. Chen et M. Lipson, "On-chip gas detection in silicon optical microcavities," *Optics Express*, vol. 16, n°. 6, p. 4296–4301, mars 2008.

[38] S. Mehrabani, P. Kwong, M. Gupta et A. M. Armani, "Hybrid microcavity humidity sensor," *Applied Physics Letters*, vol. 102, n°. 24, p. 241101, juin 2013.

[39] T. H. Stievater, M. W. Pruessner, D. Park, W. S. Rabinovich, R. A. McGill, D. A. Kozak, R. Furstenberg, S. A. Holmstrom et J. B. Khurgin, "Trace gas absorption spectroscopy using functionalized microring resonators," *Optics letters*, vol. 39, n°. 4, p. 969–972, févr. 2014.

[40] G. Mi, C. Horvath et V. Van, "Silicon photonic dual-gas sensor for H2 and CO2 detection," *Optics Express*, vol. 25, n°. 14, p. 16 250–16 259, juill. 2017.

[41] D. Fu, J. Chung, Q. Liu, R. Raziq, J. S. Kee, M. K. Park, S. Valiyaveettil et P. Lee, "Polymer coated silicon microring device for the detection of sub-ppm volatile organic compounds," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 257, p. 136–142, mars 2018.

[42] M. S. Luchansky et R. C. Bailey, "High-Q optical sensors for chemical and biological analysis," *Analytical chemistry*, vol. 84, n°. 2, p. 793–821, nov. 2011.

[43] K. Scholten, X. Fan et E. T. Zellers, "A microfabricated optofluidic ring resonator for sensitive, high-speed detection of volatile organic compounds," *Lab on a Chip*, vol. 14, n°. 19, p. 3873–3880, août 2014.

[44] M.-K. Bae, J. A. Lim, S. Kim et Y.-W. Song, "Ultra-highly sensitive optical gas sensors based on chemomechanical polymer-incorporated fiber interferometer," *Optics express*, vol. 21, n°. 2, p. 2018–2023, janv. 2013.

[45] A. Tripathy, S. Pramanik, J. Cho, J. Santhosh et N. Abu Osman, "Role of morphological structure, doping, and coating of different materials in the sensing characteristics of humidity sensors," *Sensors*, vol. 14, n°. 9, p. 16 343–16 422, sept. 2014.

[46] X. Zhou, Y. Wang, J. Wang, Z. Xie, X. Wu, N. Han et Y. Chen, "Amplifying the signal of metal oxide gas sensors for low concentration gas detection," *IEEE Sensors Journal*, vol. 17, n°. 9, p. 2841–2847, mars 2017.

[47] A. Matsko, A. Savchenkov, D. Strekalov, V. Ilchenko et L. Maleki, "Review of applications of whispering-gallery mode resonators in photonics and nonlinear optics," *IPN Progress Report*, vol. 42, n°. 162, p. 1–51, août 2005.

[48] V. S. Ilchenko et A. B. Matsko, "Optical resonators with whispering-gallery modes-part II : applications," *IEEE Journal of selected topics in quantum electronics*, vol. 12, n°. 1, p. 15–32, févr. 2006.

[49] M. C. Teich et B. Saleh, *Fundamentals of photonics*, 1991, vol. 3, p. 365–402.

[50] K. J. Vahala, "Optical microcavities," *nature*, vol. 424, n°. 6950, p. 839, août 2003.

[51] P. Velha, E. Picard, T. Charvolin, E. Hadji, J.-C. Rodier, P. Lalanne et D. Peyrade, "Ultra-high Q/V Fabry-Perot microcavity on SOI substrate," *Optics express*, vol. 15, n°. 24, p. 16 090–16 096, nov. 2007.

[52] Y. Akahane, T. Asano, B.-S. Song et S. Noda, "High-Q photonic nanocavity in a two-dimensional photonic crystal," *nature*, vol. 425, n°. 6961, p. 944, oct. 2003.

[53] D. T. Spencer, J. F. Bauters, M. J. Heck et J. E. Bowers, "Integrated waveguide coupled Si3N4 resonators in the ultrahigh-Q regime," *Optica*, vol. 1, n°. 3, p. 153–157, sept. 2014.

[54] E. S. Hosseini, S. Yegnanarayanan, A. H. Atabaki, M. Soltani et A. Adibi, "High quality planar silicon nitride microdisk resonators for integrated photonics in the visiblewavelength range," *Optics express*, vol. 17, n°. 17, p. 14 543–14 551, août 2009.

[55] D. Armani, T. Kippenberg, S. Spillane et K. Vahala, "Ultra-high-Q toroid microcavity on a chip," *Nature*, vol. 421, n°. 6926, p. 925, févr. 2003.

[56] D. Vernooy, V. S. Ilchenko, H. Mabuchi, E. Streed et H. Kimble, "High-Q measurements of fused-silica microspheres in the near infrared," *Optics letters*, vol. 23, n°. 4, p. 247–249, févr. 1998.

[57] L. Rayleigh, "CXII. The problem of the whispering gallery," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 20, n°. 120, p. 1001–1004, 1910.

[58] J. Heebner, R. Grover et T. A. Ibrahim, *Optical microresonators : theory, fabrication, and applications*. Springer Science & Business Media, 2008.

[59] A. Ramier, "Intégration de guides d'onde et microrésonateurs à modes de galerie par assemblage à puce retournée," Mémoire de maîtrise, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, 2014. [En ligne]. Disponible : https://publications.polymtl.ca/1489/

[60] M. Oxborrow, "How to simulate the whispering-gallery modes of dielectric microresonators in FEMLAB/COMSOL," dans *Laser Resonators and Beam Control IX*, vol. 6452. International Society for Optics and Photonics, févr. 2007, p. 64520J.

[61] L. Labrador-Páez, K. Soler-Carracedo, M. Hernández-Rodríguez, I. R. Martín, T. Carmon et L. L. Martin, "Liquid whispering-gallery-mode resonator as a humidity sensor," *Optics express*, vol. 25, n°. 2, p. 1165–1172, janv. 2017.

[62] K. Vahala, *Optical microcavities*. World Scientific, 2004.

[63] M. L. Gorodetsky, A. A. Savchenkov et V. S. Ilchenko, "Ultimate Q of optical microsphere resonators," *Optics letters*, vol. 21, n°. 7, p. 453–455, avr. 1996.

[64] M. Soltani, S. Yegnanarayanan et A. Adibi, "Ultra-high Q planar silicon microdisk resonators for chip-scale silicon photonics," *Optics express*, vol. 15, n°. 8, p. 4694–4704, avr. 2007.

[65] E. Kim, M. D. Baaske et F. Vollmer, "Towards next-generation label-free biosensors : recent advances in whispering gallery mode sensors," *Lab on a Chip*, vol. 17, n°. 7, p. 1190–1205, mars 2017.

[66] Y.-N. Zhang, T. Zhou, B. Han, A. Zhang et Y. Zhao, "Optical bio-chemical sensors based on whispering gallery mode resonators," *Nanoscale*, vol. 10, n°. 29, p. 13 832–13 856, juill. 2018.

[67] T. J. Kippenberg, "Microresonators : particle sizing by mode splitting," *Nature Photonics*, vol. 4, n°. 1, p. 9, janv. 2010.

[68] S. Arnold, M. Khoshsima, I. Teraoka, S. Holler et F. Vollmer, "Shift of whispering-gallery modes in microspheres by protein adsorption," *Optics letters*, vol. 28, n°. 4, p. 272–274, févr. 2003.

[69] L. Shao, X.-F. Jiang, X.-C. Yu, B.-B. Li, W. R. Clements, F. Vollmer, W. Wang, Y.-F. Xiao et Q. Gong, "Detection of single nanoparticles and lentiviruses using microcavity resonance broadening," *Advanced Materials*, vol. 25, n°. 39, p. 5616–5620, août 2013.

[70] G. S. Park et J. Crank, *Diffusion in polymers*. Academic Press, 1968.

[71] P. A. Martos, A. Saraullo et J. Pawliszyn, "Estimation of air/coating distribution coefficients for solid phase microextraction using retention indexes from linear temperature-programmed capillary gas chromatography. application to the sampling and analysis of total petroleum hydrocarbons in air," *Analytical chemistry*, vol. 69, n°. 3, p. 402–408, févr. 1997.

[72] C. L. Arthur et J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers," *Analytical chemistry*, vol. 62, n°. 19, p. 2145–2148, oct. 1990.

[73] T. M. Aminabhavi, "Use of mixing rules in the analysis of data for binary liquid mixtures," *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 29, n°. 1, p. 54–55, janv. 1984.

[74] J. E. Saunders, H. Chen, C. Brauer, M. Clayton, W. Chen, J. A. Barnes et H.-P. Loock, "Quantitative diffusion and swelling kinetic measurements using large-angle interferometric refractometry," *Soft matter*, vol. 11, n°. 45, p. 8746–8757, oct. 2015.

[75] A. M. Armani, A. Srinivasan et K. J. Vahala, "Soft lithographic fabrication of high Q polymer microcavity arrays," *Nano Letters*, vol. 7, n°. 6, p. 1823–1826, mai 2007.

[76] Z.-P. Liu, Y. Li, Y.-F. Xiao, B.-B. Li, X.-F. Jiang, Y. Qin, X.-B. Feng, H. Yang et Q. Gong, "Direct laser writing of whispering gallery microcavities by two-photon polymerization," *Applied Physics Letters*, vol. 97, n°. 21, p. 211105, nov. 2010.

[77] H. Yoshioka, T. Ota, C. Chen, S. Ryu, K. Yasui et Y. Oki, "Extreme ultra-low lasing threshold of full-polymeric fundamental microdisk printed with room-temperature atmospheric ink-jet technique," *Scientific Reports*, vol. 5, p. 10623, mai 2015.

[78] T. Grossmann, M. Hauser, T. Beck, C. Gohn-Kreuz, M. Karl, H. Kalt, C. Vannahme et T. Mappes, "High-Q conical polymeric microcavities," *Applied Physics Letters*, vol. 96, n°. 1, p. 3, janv. 2010.

[79] S. Schmid, S. Kühne et C. Hierold, "Influence of air humidity on polymeric microresonators," *Journal of micromechanics and microengineering*, vol. 19, n°. 6, p. 065018, mai 2009.

[80] M. Eryürek, Z. Tasdemir, Y. Karadag, S. Anand, N. Kılınç, B. Alaca et A. Kiraz, "Integrated humidity sensor based on SU-8 polymer microdisk microresonator," *Sensors and Actuators B : Chemical*, vol. 242, p. 1115–1120, avr. 2017.

[81] S. Bergeron, "Microcavités diélectriques circulaires et applications," Mémoire de maîtrise, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, 2010. [En ligne]. Disponible : https://publications.polymtl.ca/268/

[82] K. Lee, N. LaBianca, S. Rishton, S. Zolgharnain, J. Gelorme, J. Shaw et T.-P. Chang, "Micromachining applications of a high resolution ultrathick photoresist," *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, vol. 13, n°. 6, p. 3012–3016, août 1995.

[83] H. Lorenz, M. Despont, N. Fahrni, N. LaBianca, P. Renaud et P. Vettiger, "SU-8 : a low-cost negative resist for MEMS," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 7, n°. 3, p. 121, avr. 1997.

[84] C. Robin et K. Jonnalagadda, "Effect of size and moisture on the mechanical behavior of SU-8 thin films," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 26, n°. 2, p. 025020, janv. 2016.

[85] P. Abgrall, V. Conedera, H. Camon, A.-M. Gue et N.-T. Nguyen, "SU-8 as a structural material for labs-on-chips and microelectromechanical systems," *Electrophoresis*, vol. 28, n°. 24, p. 4539–4551, déc. 2007.

[86] G. Hill, R. Melamud, F. Declercq, A. Davenport, I. Chan, P. Hartwell et B. Pruitt, "SU-8 MEMS Fabry-Perot pressure sensor," *Sensors and Actuators A : Physical*, vol. 138, n°. 1, p. 52–62, juill. 2007.

[87] Y. Wang, J.-H. Pai, H.-H. Lai, C. E. Sims, M. Bachman, G. Li et N. L. Allbritton, "Surface graft polymerization of SU-8 for bio-MEMS applications," *Journal of micromechanics and microengineering*, vol. 17, n°. 7, p. 1371, juin 2007.

[88] L. Jiang, K. P. Gerhardt, B. Myer, Y. Zohar et S. Pau, "Evanescent-wave spectroscopy using an SU-8 waveguide for rapid quantitative detection of biomolecules," *Journal of Microelectromechanical Systems*, vol. 17, n°. 6, p. 1495–1500, déc. 2008.

[89] O. P. Parida et N. Bhat, "Characterization of optical properties of SU-8 and fabrication of optical components," dans *ICOP 2009-International Conference on Optics and Photonics (CSIO)*, 2009, p. 4–7.

[90] V. Fakhfouri, N. Cantale, G. Mermoud, J. Kim, D. Boiko, E. Charbon, A. Martinoli et J. Brugger, "Inkjet printing of SU-8 for polymer-based MEMS a case study for microlenses," dans *2008 IEEE 21st International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*. IEEE, 2008, p. 407–410.

[91] A. Llobera, V. Seidemann, J. A. Plaza, V. J. Cadarso et S. Buttgenbach, "SU-8 optical accelerometers," *Journal of microelectromechanical systems*, vol. 16, n°. 1, p. 111–121, févr. 2007.

[92] B. Bêche, N. Pelletier, E. Gaviot et J. Zyss, "Single-mode TE00–TM00 optical waveguides on SU-8 polymer," *Optics Communications*, vol. 230, n°. 1-3, p. 91–94, janv. 2004.

[93] J. Abdul-Hadi, M. A. Gauthier et M. Packirisamy, "Silicon-free, low-loss and high contrast polymer multimode waveguides," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 27, n°. 10, p. 105006, sept. 2017.

[94] C. Delezoide, M. Salsac, J. Lautru, H. Leh, C. Nogues, J. Zyss, M. Buckle, I. Ledoux-Rak et C. T. Nguyen, "Vertically coupled polymer microracetrack resonators for label-free biochemical sensors," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 24, n°. 4, p. 270–272, févr. 2012.

[95] D. Chauvin, "Réalisation d'un capteur optofluidique à champ évanescent à base de microrésonateurs polymères pour la détection ultrasensible d'espèces (bio) chimiques à haute toxicité," Thèse de doctorat, École doctorale 575 : Electrical, optical, bio-physics and engineering, Université Paris-Saclay, Paris-Saclay, France, 2016.

[96] MEMScyclopedia.org. (2018) SU-8 : Thick Photo-Resist for MEMS. [En ligne]. Disponible : https://memscyclopedia.org/su8.html

[97] C. Luo, T. W. Schneider, R. C. White, J. Currie et M. Paranjape, "A simple deflection-testing method to determine Poisson's ratio for MEMS applications," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, n°. 1, p. 129, déc. 2002.

[98] C. Liu, Y. Liu, M. Sokuler, D. Fell, S. Keller, A. Boisen, H.-J. Butt, G. K. Auernhammer et E. Bonaccurso, "Diffusion of water into SU-8 microcantilevers," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, n°. 35, p. 10 577–10 583, juill. 2010.

[99] J. Wu, X. Guo, A. P. Zhang et H.-Y. Tam, "Rapid 3D μ-printing of polymer optical whispering-gallery mode resonators," *Optics express*, vol. 23, n°. 23, p. 29 708–29 714, nov. 2015.

[100] N. Zhang, Y. Wang, W. Sun, S. Liu, C. Huang, X. Jiang, M. Xiao, S. Xiao et Q. Song, "High-Q and highly reproducible microdisks and microlasers," *Nanoscale*, vol. 10, n°. 4, p. 2045–2051, janv. 2018.

[101] T. A. Birks et Y. W. Li, "The shape of fiber tapers," *Journal of Lightwave Technology*, vol. 10, n°. 4, p. 432–438, avr. 1992.

[102] D. MacDougall, W. B. Crummett *et al.*, "Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry," *Analytical Chemistry*, vol. 52, n°. 14, p. 2242–2249, déc. 1980.

[103] C. L. Yaws, P. Narasimhan et C. Gabbula, *Yaws' Handbook of Antoine Coefficients for Vapor Pressure (2nd Electronic Edition)*. Knovel New York, 2009.

[104] H. Lorenz, M. Laudon et P. Renaud, "Mechanical characterization of a new high-aspect-ratio near UV-photoresist," *Microelectronic engineering*, vol. 41, p. 371–374, mars 1998.

[105] Y.-F. Liu, X.-B. Wang, J. Sun, H.-J. Gu, X.-Q. Sun, C.-M. Chen, F. Wang et D.-M. Zhang, "Thermal field analysis of polymer/silica hybrid waveguide thermo-optic switch," *Optics Communications*, vol. 356, p. 79–83, déc. 2015.

[106] J. Saunders, "Refractometry studies of the optical properties of polymer films and the development of polymer coated refractive index sensors," Thèse de doctorat, Department of Chemistry, Queen's University, Kingston, ON, 2016.

[107] P. Jubinville, "Détection de gaz par un senseur microfabriqué à cavité Fabry-Pérot fonctionnalisée avec des polymères," Mémoire de maîtrise, Département de génie physique, École Polytechnique de Montréal, Montréal, QC, 2017. [En ligne]. Disponible : https://publications.polymtl.ca/2698/

[108] D. Hu, B. Han, R. Han, S. Deng, Y. Wang, Q. Li et Y. Wang, "SnO2 nanorods based sensing material as an isopropanol vapor sensor," *New Journal of Chemistry*, vol. 38, n°. 6, p. 2443–2450, févr. 2014.

[109] S. J. Patrash et E. T. Zellers, "Characterization of polymeric surface acoustic wave sensor coatings and semiempirical models of sensor responses to organic vapors," *Analytical chemistry*, vol. 65, n°. 15, p. 2055–2066, août 1993.

[110] C. Lemieux-Leduc, R. Guertin, M.-A. Bianki et Y.-A. Peter, "Gas Sensing with SU-8 Whispering Gallery Mode Resonators," dans *2018 International Conference on Optical MEMS and Nanophotonics (OMN)*. Lausanne, Switzerland : IEEE, août 2018, p. 115–116.

[111] R. Feng et R. J. Farris, "Influence of processing conditions on the thermal and mechanical properties of SU8 negative photoresist coatings," *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 13, n°. 1, p. 80, déc. 2002.

[112] C.-Y. Chao et L. J. Guo, "Reduction of surface scattering loss in polymer microrings using thermal-reflow technique," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 16, n°. 6, p. 1498–1500, juin 2004.

[113] M. K. Gunde, N. Hauptman, M. Maček et M. Kunaver, "The influence of hard-baking temperature applied for SU8 sensor layer on the sensitivity of capacitive chemical sensor," *Applied Physics A*, vol. 95, n°. 3, p. 673–680, nov. 2009.

[114] X.-B. Wang, J. Sun, C.-M. Chen, X.-Q. Sun, F. Wang et D.-M. Zhang, "Thermal UV treatment on SU-8 polymer for integrated optics," *Optical Materials Express*, vol. 4, n°. 3, p. 509–517, mars 2014.

[115] A. Marinins, N. Knudde et S. Popov, "Air-suspended SU-8 strip waveguides with high refractive index contrast," *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 28, n°. 17, p. 1862–1865, mai 2016.

[116] F. Ramiro-Manzano, N. Prtljaga, L. Pavesi, G. Pucker et M. Ghulinyan, "A fully integrated high-Q whispering-gallery wedge resonator," *Optics express*, vol. 20, n°. 20, p. 22 934–22 942, sept. 2012.

[117] D. Gandolfi, F. Ramiro-Manzano, F. J. Aparicio Rebollo, M. Ghulinyan, G. Pucker et L. Pavesi, "Role of edge inclination in an optical microdisk resonator for label-free sensing," *Sensors*, vol. 15, n°. 3, p. 4796–4809, févr. 2015.

[118] Z. Xia, A. A. Eftekhar, Q. Li et A. Adibi, "On-chip multiplexed photonic gas sensing for the detection of volatile organic compounds," dans *Photonics Conference (IPC), 2012 IEEE*. IEEE, 2012, p. 548–549.

[119] O. Mednova, "Stable material modication with polymers incorporation for broad application in microfabrication," Thèse de doctorat, Department of Micro and Nanotechnology, Technical University of Denmark, Copenhague, Danemark, 2014.

[120] A. Hierlemann, A. J. Ricco, K. Bodenhöfer, A. Dominik et W. Göpel, "Conferring selectivity to chemical sensors via polymer side-chain selection : thermodynamics of vapor sorption by a set of polysiloxanes on thickness-shear mode resonators," *Analytical chemistry*, vol. 72, n°. 16, p. 3696–3708, juill. 2000.

[121] J. Bures, *Optique guidée : fibres optiques et composants passifs tout-fibre.* Presses inter Polytechnique, 2009.

ANNEXE A Développement détaillé de l'équation 2.44

Le développement est inspiré de Saunders *et al.* [74] pour retrouver l'indice de réfraction en fonction fraction molaire de l'analyte X_A à partir de l'équation 2.43 :

$$\left(\frac{n_{Mix}^2 - 1}{n_{Mix}^2 + 2}\right)\frac{M_{Mix}}{\rho_{Mix}} = X_A P_A + (1 - X_A)P_P \tag{A.1}$$

Nous avons que M_{Mix} vaut :

$$M_{Mix} = X_A M_A + (1 - X_A)M_P \tag{A.2}$$

et que ρ_{Mix} peut être déterminé à partir de la densité initiale du polymère par :

$$\frac{\rho_{Mix}}{\rho_P} = \frac{1 + \frac{M_A}{M_P}\left(\frac{X_A}{1-X_A}\right)}{1 + \frac{\Delta V}{V}} \approx 1 + \frac{M_A}{M_P}\left(\frac{X_A}{1 - X_A}\right) \tag{A.3}$$

où ΔV est la variation du volume par rapport au volume initial V. Le rapport $\Delta V/V$ est cependant estimé comme étant très petit de sorte que $1 \gg \Delta V/V$. En insérant les relations A.2 et A.3 dans la relation 2.43, il est possible de retrouver la relation suivante :

$$n_F = \sqrt{\frac{X_A M_A + (1 - X_A)M_P + 2\rho_P(1 + \frac{M_A}{M_P}\frac{X_A}{1-X_A})(X_A P_A + (1 - X_A)P_P)}{X_A M_A + (1 - X_A)M_P - \rho_P(1 + \frac{M_A}{M_P}\frac{X_A}{1-X_A})(X_A P_A + (1 - X_A)P_P)}} \tag{A.4}$$

ANNEXE B Calcul de l'épaisseur pour opération monomode

Pour calculer l'épaisseur minimale pour l'opération monomode, l'équation 2.7c est utilisée et le problème est approximé par un guide plan infini dont le coeur a un indice n_c et est confiné par une gaine d'indice n_g [121]. Le schéma du problème est illustré à la figure B.1.

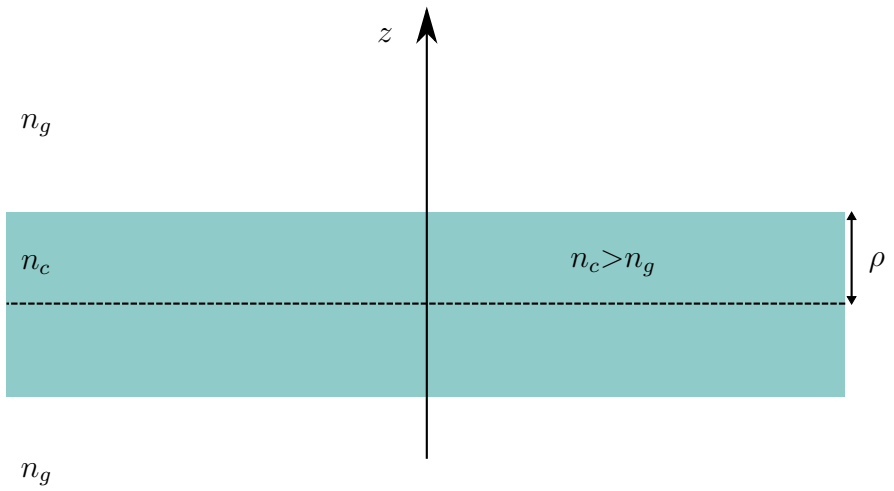


Figure B.1 Schéma d'un guide d'onde plan. ρ est la définie comme la moitié de l'épaisseur du guide.

Les paramètres modaux U, W et V sont définis par :

$$U = \frac{2\pi\rho}{\lambda}\sqrt{n_c^2 - n_{eff}^2} \tag{B.1a}$$

$$W = \frac{2\pi\rho}{\lambda}\sqrt{n_{eff}^2 - n_g^2} \tag{B.1b}$$

$$V = \frac{2\pi\rho}{\lambda}\sqrt{n_c^2 - n_g^2} \tag{B.1c}$$

où ρ est la moitié de l'épaisseur du guide. La fréquence normalisée V peut être utilisée directement pour déterminer le nombre de modes guidés. En effet, la fréquence de coupure $V_{coupure,m}$ pour un guide d'onde plan est définie par :

$$V_{coupure,m} = m\frac{\pi}{2} \tag{B.2}$$

où $m = 0, 1, 2, \ldots$. Le guidage est donc unimodal si $V < \pi/2$ [121]. Ainsi, pour un guide plan en SU-8 ($n_{SU-8} = 1.58$ à 1550 nm) confiné par l'air doit respecter la condition suivante pour avoir un guidage unimodal à 1550 nm :

$$\rho_{coupure} < \frac{(\pi/2)(1550\,\text{nm})}{2\pi\sqrt{(1.58)^2 - 1}} = 317\,\text{nm}$$

Une épaisseur de $2\rho = 634$ nm serait la valeur maximale pour éviter d'avoir un mode secondaire dans la direction axiale près de 1550 nm.

ANNEXE C Paramètres de fabrication

Photolithographie

Les paramètres indiqués au tableau C.1 afin d'obtenir une couche d'environ 700 nm d'épaisseur avec la SU-8 2000.5 de MicroChem.

Tableau C.1 Détails des paramètres de la photolithographie

Paramètre	**Valeur**
Étalement centrifuge de la résine	Spin Laurell
Vitesse étape 1 (RPM)	500
Temps étape 1 (s)	5
Accélération étape 1 (RPM/s)	114
Vitesse étape 2 (RPM)	1000
Temps étape 2 (s)	30
Accélération étape 2 (RPM/s)	114
Recuit doux	Plaque chauffante
Température étape 1 (°C)	65
Temps étape 1 (s)	60
Température étape 2 (°C)	95
Temps étape 2 (s)	60
Exposition	Karl Süss MA-4
Dose (mJ/cm^2)	70
Recuit après exposition	Plaque chauffante
Température (°C)	95
Temps (s)	60
Développement	SU-8 Developer
Temps de développement (s)	60

Gravure isotrope du silicium

Tableau C.2 Détails des paramètres de la gravure avec le Plasmalab System 100 de Oxford Instruments.

Paramètre	**Valeur**
Gaz	SF_6
Débit (sccm)	100
Température (°C)	40
Pression (mTorr)	30
Puissance ICP (W)	500
Puissance RF (W)	0

ANNEXE D Informations sur les produits utilisés

Le tableau D.1 affiche les coefficients utilisés avec l'équation d'Antoine afin d'obtenir la pression de vapeur d'un composé en fonction de la température selon l'équation 3.5. Tiré de [103].

Tableau D.1 Coefficients de l'équation d'Antoine pour quelques composés.

Substance	**Formule**	**A**	**B**	**C**	**Plage de validité** (°C)
Eau	H_2O	8.05573	1723.64	233.076	[0.01 ;373.98]
Isopropanol	C_3H_8O	7.83056	1483.3	217.413	[-87.87 ;235.16]
Toluène	C_7H_8	7.1362	1457.29	231.827	[-94.97 ;318.64]
Limonène	$C_{10}H_{16}$	6.76216	1492.69	206.58	[14.1612 ;247.81]
Butanol	$C_4H_{10}O$	7.29062	1282.85	173.247	[-37 ;289.9]
Acide pentanoïque	$C_5H_{10}O_2$	7.61354	1828.33	200.516	[-34 ;377.85]

Le tableau D.2 détaille l'origine des composés utilisés pour les expériences du chapitre 5.

Tableau D.2 Origine des composés utilisés pour les mesures de sensibilité

Composé	**Nom du produit**	**Fournisseur**	**Identifiant**
Eau	Eau déionisée (Sytème Milli-Q)	Millipore Corp.	-
Isopropanol	IPA, ULSI	Honeywell	17022
Toluène	Toluene, anhydrous 99.8%	Sigma-Aldrich	244511
Limonène	Dipentene	Sigma-Aldrich	334111
1-Butanol	Butanol	Sigma-Aldrich	B7906
Acide pentanoique	Valeric Acid	Sigma-Aldrich	240370

ANNEXE E Calculs d'incertitudes

L'incertitude sur la concentration est déterminée en considérant les incertitudes sur les débits Φ_1 et Φ_2 et la température T et les dérivées partielles obtenues à partir de l'équation 3.6.

$$\Delta c_a = \left|\frac{\partial C_a}{\partial \Phi_1}\right| \Delta\Phi_1 + \left|\frac{\partial C_a}{\partial \Phi_2}\right| \Delta\Phi_2 + \left|\frac{\partial C_a}{\partial \beta}\right| \left|\frac{\partial \beta}{\partial P_v}\right| \left|\frac{\partial P_v}{\partial T}\right| \Delta T \tag{E.1}$$

Les dérivées partielles sont alors :

$$\left|\frac{\partial c_a}{\partial \Phi_1}\right| = \frac{1}{\left(1+\beta+\Phi_1/\Phi_2\right)^2 \Phi_2} \tag{E.2}$$

$$\left|\frac{\partial c_a}{\partial \Phi_2}\right| = \frac{\Phi_1}{\left(1+\beta+\Phi_1/\Phi_2\right)^2 \Phi_2^2} \tag{E.3}$$

$$\left|\frac{\partial c_a}{\partial \beta}\right| = \frac{1}{\left(1+\beta+\Phi_1/\Phi_2\right)^2} \tag{E.4}$$

$$\left|\frac{\partial \beta}{\partial P_v}\right| = \frac{P}{(P/P_v-1)^2 P_v^2} \tag{E.5}$$

$$\left|\frac{\partial P_v}{\partial T}\right| = (133.322\,\mathrm{Pa/mmHg}) \ln(10) \frac{B 10^{A-\frac{B}{C+T}}}{(C+T)^2} \tag{E.6}$$

où la pression de vapeur à saturation P_v est convertie ici en pascal considérant que les coefficients d'Antoine A, B et C sont définis pour obtenir une pression en millimètre de mercure (mmHg). L'incertitude sur Phi_1 est fixée à 8 sccm alors que l'incertitude sur Φ_2 est 1% de sa valeur. Une incertitude de 1 °C sur la température T permet de tenir compte des fluctuations en température dans le temps lors d'une expérience. Pour des débits Φ_1 et Φ_2 de 350 et 20 sccm respectivement avec l'eau comme analyte, la pression de vapeur à saturation de l'eau est à 2816.2 Pa ($T = 23\,°\mathrm{C}$) et donc la concentration d'analyte à $P = 1\,\mathrm{atm}$ est de 1542.9 ppm avec une incertitude de 1.4 ppm.

ANNEXE F Validation du montage d'injection avec l'humidité

Le montage a été étudié avec deux senseurs d'humidité commerciaux. Le premier, le BME280 (précision : 3 %RH, Bosch), fournit la température, la pression et le taux relatif d'humidité et le deuxième, le SHT75 (précision : 1.8 %RH, Sensirion). Les senseurs ont été reconditionnés adéquatement de sorte que la différence entre les valeurs fournies se situe à moins de 1%RH. Les concentrations d'humidité du montage sont converties en %RH en prenant 1%RH = 277.9 ppm (obtenu avec $P_v = 2816.2\,\text{Pa}$ à $T = 23\,^{\circ}\text{C}$). Les résultats sont présentés à la figure F.1.

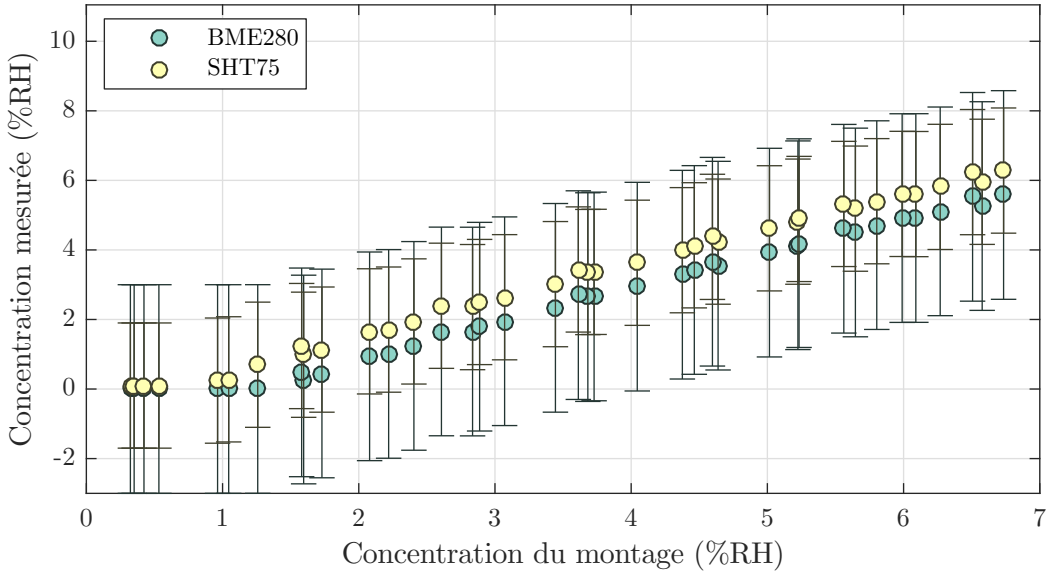


Figure F.1 Comparaison de la concentration mesurée par des senseurs commerciaux avec la valeur de concentration appliquée par le montage.

Une tendance linéaire est observable malgré les incertitudes élevées des senseurs. Pour le BME280, nous obtenons que $1\%RH|_{montage} = 0.9936\%RH|_{BME280}$ et donc un écart de 0.6% sur la valeur de la concentration. Pour le SHT75, c'est une conversion d'environ $1\%RH|_{montage} = 0.9975\%RH|_{SHT75}$ et donc d'un écart d'environ 0.3% sur la valeur de la concentration. Ces écarts pourraient être intégrés dans le calcul d'incertitude, mais il serait intéressant de valider aussi la concentration avec d'autres composés que l'eau.

ANNEXE G Simulations de l'influence du module de Young et du coefficient de Poisson sur la dilatation du disque

Avec la relation 4.3 :

$$S = \lambda \left(f(E,\nu) \frac{d\epsilon}{dc} \frac{u}{R} + \frac{1}{n} \frac{dn}{dc} \right) \tag{G.1}$$

Le facteur $f(E,\nu)$ a été calculé par simulations pour différentes valeurs de module de Young E et coefficient de Poisson ν près des valeurs rapportées par la littérature. Nous obtenons la figure G.1 suivante illustrant la valeur de ce facteur en fonctions de ces deux paramètres :

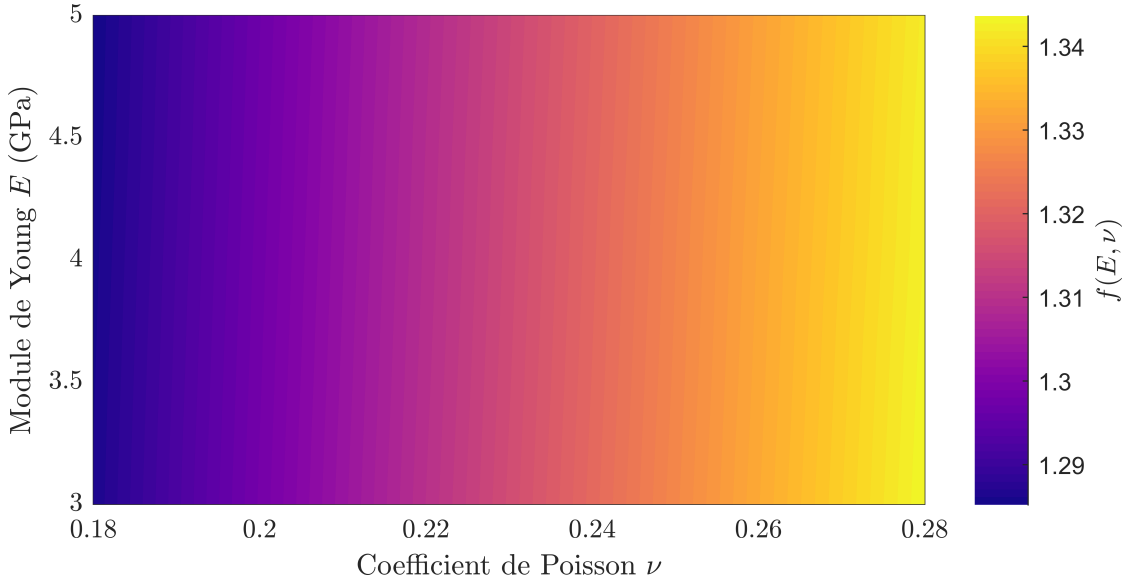


Figure G.1 Valeurs de $f(E,\nu)$ en fonction du module de Young E et du coefficient de Poisson ν.

Le facteur $f(E,\nu)$ se situe entre 1.29 et 1.34 pour des valeurs de E entre 3 et 5 GPa et de 0.18 à 0.28 pour ν. Nous pouvons remarquer que le facteur varie surtout en fonction de ν et faiblement en fonction de E.

Le figure G.2 montre l'évolution de $f(E,\nu)$ en fonction de E pour deux valeurs de ν rapportées : 0.22 [96] et 0.26 [97].

Pour les valeurs qui nous intéressent, nous pouvons fixer $f(E,\nu)$ à 1.3.

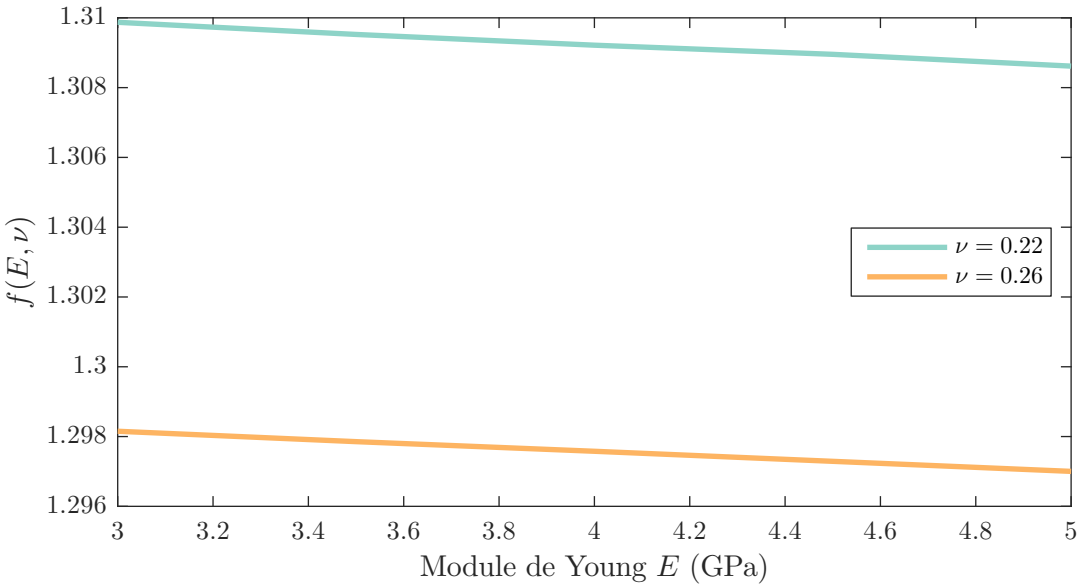


Figure G.2 Dépendance de $f(E, \nu)$ en fonction du module de Young E pour $\nu = 0.22$ et 0.26.