



# UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE - ARDENNE

U.F.R. Sciences Exactes et Naturelles

École Doctorale n° 547 : Sciences Technologies Santé

## THÈSE

Pour l'obtention du titre de

**Docteur de l'université de Reims Champagne - Ardenne**

Spécialité : Optique et milieux dilués

présentée et soutenue publiquement

par

**Mme Dominique MAMMEZ**

le 12 Novembre 2013

Titre de la thèse

### **DÉTECTION DE MOLÉCULES GAZEUSES D'INTÉRÊT ATMOSPHERIQUE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE AVEC LASER A CASCADE QUANTIQUE LARGEMENT ACCORDABLE**

#### JURY

Pr. Virginie ZÉNINARI  
Pr. Bertrand PARVITTE  
Dr. Aurore VICET  
Pr. Johannes ORPHAL  
Dr. Myriam RAYBAUT  
Dr. Philippe ADAM

Directrice de thèse  
Directeur de thèse  
Rapporteur  
Président du jury - Rapporteur  
Examinatrice  
Examineur



Thèse réalisée au :

*Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), CNRS - UMR 7331*

*Université de Reims Champagne-Ardennes, UFR Sciences Exactes et Naturelles*

*Moulin de la Housse, Bât. 6, BP 1039*

*51687 Reims Cedex 2 - FRANCE*



# Résumé

Alors que l'étude de l'atmosphère a une importance croissante pour répondre aux problématiques environnementales, les exigences en terme de sources laser pour la spectrométrie de molécules complexes nécessitent de développer des sources largement accordables. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est centré sur la mise en œuvre de lasers à cascade quantique en cavité étendue (EC-QCL). Une partie de ce travail concerne la caractérisation d'une source EC-QCL commerciale ainsi que son application à la détection de gaz par spectrométrie photoacoustique. Des mesures ont été réalisées sur le dioxyde de carbone dans l'air expiré et sur le butane. La partie centrale de ce travail de thèse réside dans le développement de sources EC-QCL à partir de puces laser à cascade quantique développées par le III-V Lab. L'objectif est d'obtenir des sources largement accordables qui puissent être utilisées pour la détection de molécules complexes. Cela comprend la simulation, la conception et la mise en œuvre de systèmes en cavité étendue. Deux sources EC-QCL ont été réalisées. La première est une source impulsionnelle émettant autour de  $4,5 \mu m$ . La seconde émet autour de  $7,5 \mu m$  et fonctionne en continu à température ambiante. Ce laser a été utilisé pour réaliser des enregistrements sur l'acétone et le trichlorure de phosphore.

**Mots-clefs :** Spectrométrie laser ; Moyen infrarouge ; Lasers à cascade quantique ; Cavité étendue ; Accord large bande.



# Abstract

As the study of the atmosphere is growing strongly in response to environmental issues, the needs in terms of laser sources for spectroscopy of complex molecules require the development of widely tunable sources. The PhD work presented in this manuscript is focused on the implementation of quantum cascade lasers in external cavity (EC-QCL). Part of this work deals with the characterization of a commercial EC-QCL source and its application to gas detection by photoacoustic spectrometry. Measurements were performed on carbon dioxide in exhaled air and butane. The central part of this thesis consists in the development of ECQCL sources based on quantum cascade laser chips from III-V Lab. The aim is to obtain widely tunable sources that can be used for the detection of complex molecules. This includes simulation, design and implementation of external cavity systems. Two EC-QCL sources were implemented. The first one is a pulsed laser emitting around  $4,5\ \mu m$ . The second one emits around  $7,5\ \mu m$  and is operated at room temperature in continuous wave mode. This laser was used to record the spectra of acetone and phosphoryl chloride.

**Keywords:** Laser spectrometry; Mid infrared; Quantum cascade lasers; External cavity; Broadband tuning.



# Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier mes directeurs de thèse, le Pr. Virginie Zéninari et le Pr. Bertrand Parvite, de m'avoir proposé ce sujet de thèse. Je leur suis reconnaissante de leur disponibilité tout au long de ces trois ans ainsi que de leur patience, que ce soit pour répondre à toutes mes questions, pour relire un document ou tout simplement pour discuter de mon travail et me conseiller.

Je voudrais ensuite remercier le Pr. Johannes Orphal et le Dr. Aurore Vicet qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je remercie également le Dr. Myriam Raybaut et le Dr. Philippe Adam, responsable de thèse DGA, qui ont accepté de faire partie du jury.

Je remercie le directeur du GSMA, le Pr. Georges Durry, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier la DGA et la région Champagne-Ardenne qui ont financé cette thèse.

Parmi les personnes avec qui j'ai travaillé, je souhaite remercier tout particulièrement Raphaël Vallon pour son aide. Merci pour les discussions et les conseils qui m'ont aidée à avancer ainsi que pour les coups de pouces et astuces. Merci de m'avoir poussée à apprendre à programmer en Labview pour piloter la « manip' ». Enfin merci pour les moments de détente autour d'un café.

Je souhaite également remercier Mathieu Carras du III-V Lab, qui a fourni les puces sans lesquelles rien n'aurait pu se faire. Merci à Lilian Joly, Julien Cousin et Clara Stoeffler qui m'ont offert de travailler ensemble avec la source commerciale. Merci aussi à Frédéric Polak et Vincent Parpillon pour les pièces mécaniques et l'électronique.

Merci aussi aux membres du GSMA qui ont participé à rendre ces trois années si agréables. En particulier Mélanie, Irène, Emmanuel et Thibaud. Une mention spéciale pour mes « co-bureau » : Thibault et Marie-Hélène (j'aimais beaucoup lorsqu'on me présentait la « nouvelle » de l'équipe).

Je terminerai en remerciant ma famille de son soutien. Merci surtout à mes parents qui m'ont écoutée parler de ma « manip' » pendant des heures et m'ont encouragée. Un

## REMERCIEMENTS

---

grand merci à ma mère qui a relu ce manuscrit. Merci à Sabine, Marie-Hélène et Cécile, Laurence et Marie-Claire et Fabien.

# Table des matières

Remerciements	vii
Introduction	1
<b>I Contexte et motivations</b>	<b>3</b>
<b>I.1 La spectrométrie : intérêts et techniques</b>	<b>5</b>
I.1.1 Étude de l'atmosphère . . . . .	5
I.1.1.1 Gaz d'intérêt atmosphérique . . . . .	5
I.1.1.2 Techniques spectrométriques . . . . .	5
I.1.2 Spectrométrie d'absorption directe . . . . .	7
I.1.2.1 Loi de Beer-Lambert . . . . .	7
I.1.2.2 Profil de la raie d'absorption . . . . .	8
I.1.2.2.1 Profil Doppler . . . . .	8
I.1.2.2.2 Profil Lorentzien . . . . .	9
I.1.2.2.3 Profil de Voigt . . . . .	10
I.1.3 Détection Photoacoustique . . . . .	10
I.1.3.1 Principe de la méthode photoacoustique . . . . .	10
I.1.3.2 Signal photoacoustique . . . . .	11
I.1.4 Conclusion . . . . .	12
<b>I.2 Lasers pour la spectrométrie</b>	<b>13</b>
I.2.1 Principe de l'effet laser . . . . .	13
I.2.1.1 Milieu amplificateur . . . . .	13
I.2.1.1.1 Système à deux niveaux . . . . .	13
I.2.1.1.2 Système laser à quatre niveaux . . . . .	14

I.2.1.2	Cavité résonnante . . . . .	16
I.2.1.2.1	Condition de gain . . . . .	16
I.2.1.2.2	Condition de phase. . . . .	16
I.2.2	Lasers à cascade quantique . . . . .	17
I.2.3	Sources laser largement accordables . . . . .	19
I.2.3.1	Oscillateurs paramétriques optiques. . . . .	19
I.2.3.2	Réseaux de lasers DFB . . . . .	19
I.2.3.3	Lasers en cavité étendue . . . . .	20
I.2.4	Bilan . . . . .	21
<b>II</b>	<b>Utilisation d'une source EC-QCL commerciale</b>	<b>23</b>
<b>II.1</b>	<b>Caractérisation de la source commerciale</b>	<b>27</b>
II.1.1	Caractéristiques générales . . . . .	27
II.1.1.1	Les différents modes de fonctionnement . . . . .	28
II.1.1.2	Dimensions du faisceau . . . . .	28
II.1.2	Caractérisation à l'aide d'un spectromètre. . . . .	30
II.1.2.1	Stabilité de la source. . . . .	31
II.1.2.2	Largeur spectrale de la raie laser . . . . .	34
II.1.2.3	Répétabilité en nombre d'onde. . . . .	37
II.1.3	Conclusion. . . . .	37
<b>II.2</b>	<b>Association avec un spectromètre photoacoustique</b>	<b>39</b>
II.2.1	Spectromètre photoacoustique . . . . .	39
II.2.1.1	Description du spectromètre . . . . .	39
II.2.1.2	Traitement des données . . . . .	41
II.2.2	Mesure du dioxyde de carbone dans l'air expiré . . . . .	43
II.2.2.1	Mise en œuvre . . . . .	43
II.2.2.2	Détermination du taux de dioxyde de carbone dans l'air expiré. . . . .	43
II.2.3	Spectres de molécules complexes . . . . .	46
II.2.3.1	Mesures sur le butane . . . . .	46
II.2.3.2	Spectre d'un mélange gazeux. . . . .	48
II.2.4	Conclusion. . . . .	49

<b>II.3 Conclusion</b>	<b>51</b>
<b>III Développement de sources EC-QCL largement accordables par rotation du réseau</b>	<b>53</b>
<b>III.1 Étude théorique</b>	<b>57</b>
III.1.1 Modélisation . . . . .	57
III.1.1.1 Formalisme . . . . .	58
III.1.1.2 Principe de l'accord par rotation du réseau . . . . .	62
III.1.1.3 Modélisation de l'accord par rotation du réseau . . . . .	63
III.1.2 Résultats : influence des différents paramètres . . . . .	66
III.1.2.1 Paramètres influant sur la plage d'accord obtenue . . . . .	66
III.1.2.2 Modélisation des systèmes expérimentaux. . . . .	68
<b>III.2 Système EC-QCL impulsif</b>	<b>71</b>
III.2.1 Mise en œuvre expérimentale . . . . .	71
III.2.1.1 Insertion du QCL dans un boîtier de contrôle. . . . .	72
III.2.1.2 Système EC-QCL. . . . .	74
III.2.1.3 Alimentation en courant . . . . .	76
III.2.1.4 Aligement du système EC-QCL . . . . .	78
III.2.2 Résultats. . . . .	79
III.2.3 Augmentation du rapport cyclique . . . . .	81
III.2.3.1 Effet à température ambiante . . . . .	81
III.2.3.2 Mise en œuvre à basse température. . . . .	82
III.2.4 Conclusion. . . . .	83
<b>III.3 Système EC-QCL en fonctionnement continu</b>	<b>87</b>
III.3.1 Caractéristiques de la puce . . . . .	87
III.3.2 Premier montage . . . . .	88
III.3.2.1 Mesure de la longueur d'onde émise. . . . .	90
III.3.2.2 Etude de l'accord spectral de la source EC-QCL . . . . .	92
III.3.3 Deuxième montage. . . . .	95
III.3.3.1 Réduction de la cavité externe . . . . .	95
III.3.3.2 Effet de la lentille. . . . .	97

III.3.3.3	Résultats . . . . .	99
III.3.3.3.1	Accord de la source . . . . .	99
III.3.3.3.2	Puissance émise . . . . .	101
III.3.3.3.3	Dimensions du faisceau . . . . .	102
III.3.4	Application : spectres de molécules complexes . . . . .	103
III.3.4.1	Méthode pas à pas . . . . .	103
III.3.4.1.1	Remplissage de la cellule . . . . .	103
III.3.4.1.2	Spectre de l'acétone . . . . .	103
III.3.4.2	Méthode de rotation continue . . . . .	105
III.3.4.2.1	Spectre de l'acétone . . . . .	105
III.3.4.2.2	Spectre du trichlorure de phosphoryle . . . . .	108
III.3.5	Bilan . . . . .	110
<b>III.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>111</b>
<b>IV</b>	<b>Recherche d'un accord fin en nombre d'onde</b>	<b>113</b>
IV.1	Translation du réseau	117
IV.1.1	Observations . . . . .	117
IV.1.1.1	Changement de la platine de translation . . . . .	119
IV.1.1.2	Réduction du système . . . . .	119
IV.1.2	Comparaison avec le modèle . . . . .	120
IV.2	Translation et rotation du réseau pour l'accord continu	123
IV.2.1	Modélisation . . . . .	123
IV.2.1.1	Déplacement d'un mode de la cavité étendue . . . . .	123
IV.2.1.2	Modélisation de la rotation et la translation combinées . . . . .	125
IV.2.2	Méthode expérimentale . . . . .	127
IV.2.2.1	Principe . . . . .	127
IV.2.2.2	Mise en application : modulation du courant . . . . .	128
IV.3	Conclusion	133

<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>137</b>
<b>Annexe : Programme Matlab</b>	<b>141</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>159</b>



# Table des figures

I.1.1	Schéma de principe de la spectrométrie par absorption directe . . . . .	7
I.1.2	Schéma de principe d'un montage photoacoustique . . . . .	11
I.2.1	Représentation schématique d'un système à quatre niveaux. . . . .	15
I.2.2	Diagramme d'énergie de la structure QCL réalisée par Faist <i>et al.</i> [1]. . . . .	18
I.2.3	Configurations possibles pour les sources laser en cavité étendue. A gauche : configuration Littrow. A droite : configuration Littman. . . . .	20
II.1.1	Schéma de la configuration de la source EC-QCL de Daylight Solution Inc. . .	27
II.1.2	Puissance émise par la source suivant le mode de fonctionnement utilisé. . . .	29
II.1.3	Dimensions du faisceau suivant la distance à la source. . . . .	29
II.1.4	Spectromètre utilisé pour caractériser la source EC-QCL Daylight Solutions Inc. à $10,5 \mu m$ . . . . .	30
II.1.5	Face avant du programme Labview utilisé pour la caractérisation de la source EC-QCL Daylight Solutions Inc. avec un spectromètre d'absorption directe. . .	32
II.1.6	Variation de la puissance de la source EC-QCL, de la température de la puce et du signal de la voie Fabry-Perot en fonction du temps. . . . .	33
II.1.7	Exemple de spectre de la raie R(8) de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du $CO_2$ ( $P = 200$ mbar) enregistré avec le spectromètre d'absorption directe (points bleus) et ajusté par un profil de Voigt (en vert) [2]. . . . .	35
II.1.8	La largeur limite de la raie d'absorption du $CO_2$ pour les basses pressions correspond à la largeur de la raie laser [2]. . . . .	36
II.1.9	Variance d'Allan de la fréquence centrale de la raie R(8) de la bande $\nu_3 - \nu_1$ du $CO_2$ en fonction du temps d'intégration [2]. . . . .	38
II.2.1	Résonateur de Helmholtz différentiel utilisé pour la réalisation d'un spectro- mètre photoacoustique avec la source EC-QCL Daylight Solutions Inc. . . . .	40

TABLE DES FIGURES

---

II.2.2	Schéma du spectromètre photoacoustique mis en œuvre avec la source EC-QCL Daylight à $10,5 \mu m$ .	41
II.2.3	Comparaison d'un spectre brut et d'un spectre après division par la puissance transmise.	42
II.2.4	Spectres PA normalisés obtenus pour le $CO_2$ dans l'air expiré en accordant la source EC-QCL par pas de $0,02 cm^{-1}$ (noir) et continûment (rouge).	44
II.2.5	Comparaison d'un spectre expérimental du $CO_2$ dans l'air expiré avec les spectres synthétiques du $CO_2$ et de l'eau calculés à partir de la base HITRAN 2008. Les raies d'eau sont signalées par des cercles rouges sur le spectre expérimental.	45
II.2.6	Spectre normalisé du butane contenu dans un briquet enregistré avec le spectromètre PA EC-QCL. En encart : coefficients d'absorption du butane d'après la base de données du PNNL.	47
II.2.7	Spectre normalisé du mélange gazeux contenu dans une cartouche pour réchaud à gaz. En encart : Spectre du même mélange réalisé avec le spectromètre FTIR JASCO.	48
III.1.1	Schéma d'un laser EC-QCL en configuration Littrow.	58
III.1.2	Coefficient de réflexion en amplitude $r_3$ en fonction du nombre d'onde.	59
III.1.3	Coefficient de réflexion effectif $r_2^{eff}$ en fonction du nombre d'onde.	61
III.1.4	Pertes du système EC-QCL en fonction du nombre d'onde.	62
III.1.5	Sélection en nombre d'onde par le réseau.	65
III.1.6	Résultat de la simulation réalisée avec les paramètres donnés dans [3] et mise en évidence de la plage d'accord. Les points représentés en bleu correspondent aux positions du réseau pour lesquelles il y a accord de la longueur d'onde. Les points représentés en vert correspondent au cas où le gain du mode Fabry-Perot, émis hors cavité, dépasse celui du mode sélectionné par le réseau : il n'y a alors plus d'accord possible du nombre d'onde.	67
III.2.1	Réflexion résiduelle de l'antireflet mesurée sur deux substrats différents par le III-V Lab. [4].	71
III.2.2	Embase d'un laser de Alpes Laser (à gauche) et d'un laser du III-V Lab (à droite).	72
III.2.3	Pièces réalisées pour l'adaptation du boîtier LLH Alpes Laser aux embases III-V Lab.	73

III.2.4	Puce QCL dans le LLH modifié. . . . .	74
III.2.5	Photographie du montage EC-QCL à $4,5 \mu m$ et comparaison avec le schéma du montage en configuration Littrow. . . . .	75
III.2.6	Chaîne de contrôle du laser QCL. . . . .	76
III.2.7	Étapes de l'impulsion laser pour un courant croissant . . . . .	77
III.2.8	Principe de l'alignement préliminaire avec le laser rouge. . . . .	79
III.2.9	Accord de la puce à $4,5 \mu m$ en fonctionnement impulsionnel. Chaque pic correspond à un angle du réseau différent. . . . .	80
III.2.10	Émission de la source EC-QCL à $4,5 \mu m$ pour deux angles du réseau. . . . .	81
III.2.11	Sélection du mode de cavité étendue par allongement des impulsions . . . . .	82
III.2.12	Fonctionnement du laser à basse température . . . . .	84
III.3.1	Réflexion résiduelle de la couche de $TiO_2$ déposée sur InAs (rouge) et GaAs (bleu) mesurée par le III-V Lab. [4]. . . . .	88
III.3.2	Caractéristiques courant-tension et courant-puissance de la puce n° 4747 à $7.5 \mu m$ réalisées par le III-V Lab. avant et après dépôt de l'antireflet [4]. . . . .	89
III.3.3	Alignement des miroirs pour envoyer le faisceau infrarouge dans le spectro- mètre FTIR. . . . .	91
III.3.4	Accord de la source EC-QCL à $7,5 \mu m$ obtenu avec le premier montage. . . . .	92
III.3.5	Face avant du programme utilisé pour caractériser l'accord de la source EC- QCL à $7,5 \mu m$ . . . . .	94
III.3.6	Accord expérimental du laser EC-QCL à $7,5 \mu m$ en fonctionnement continu. . . . .	94
III.3.7	Le nouveau support de réseau une fois les éléments assemblés. . . . .	96
III.3.8	Montage de la lentille de collimation. . . . .	98
III.3.9	Deuxième version de la source EC-QCL à $7,5 \mu m$ . . . . .	99
III.3.10	Comparaison de l'accord de la source EC-QCL à $7,5 \mu m$ avec l'accord simulé. . . . .	100
III.3.11	Puissance émise par le laser EC-QCL à $7,5 \mu m$ au cours de l'accord. . . . .	101
III.3.12	Dimensions du faisceau de la source EC-QCL émettant à $7,5 \mu m$ en fonction de la distance à la source. . . . .	102
III.3.13	Spectre de l'acétone réalisé avec la méthode pas à pas. En encart : spectre de 6 Torr d'acétone réalisé avec un spectromètre FTIR. . . . .	104
III.3.14	Face avant du programme Labview développé pour l'acquisition de spectres avec la méthode de rotation continue . . . . .	106
III.3.15	Spectres de l'acétone réalisé avec la méthode de rotation continue comparé à un spectre FTIR. . . . .	108

III.3.16 Spectres du $\text{POCl}_3$ réalisé avec la méthode de rotation continue comparé à un spectre FTIR. . . . .	.109
IV.1.1 Pertes du système EC-QCL (en bleu) et position en nombre d'onde des modes de cavité étendue (en noir) pour deux longueurs de cavité externe différentes. On observe un décalage du mode émis (en rouge). . . . .	.118
IV.1.2 Émission spectrale de la source EC-QCL lorsqu'on allonge la cavité. . . . .	.120
IV.1.3 Émission spectrale simulée lorsqu'on allonge la cavité. . . . .	.121
IV.2.1 Comparaison du déplacement des modes dans le cas d'une cavité parfaite et celui d'une cavité réelle. . . . .	.124
IV.2.2 Variation de la longueur de la cavité externe pour obtenir un accord continu (pas de $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ). . . . .	.126
IV.2.3 En haut : nombre d'onde émis en fonction du courant. En bas : Intensité du mode vue par le détecteur (en bleu) et signal extrait en phase avec la modulation de courant (en rouge). La ligne noire correspond à la valeur du signal extrait en phase avec la modulation au niveau du maximum d'intensité du mode. [5] . . . . .	.129
IV.2.4 A gauche : Signal extrait à la fréquence de modulation du courant lorsqu'on allonge la cavité externe de $50 \mu\text{m}$ . A droite : Zoom sur $10 \mu\text{m}$ . . . . .	.129
IV.2.5 Effet d'une rampe de courant sur l'émission spectrale de la source EC-QCL. .	.130

# Liste des tableaux

II.1.1	Stabilité en fréquence mesurée à longueur d'onde fixe pendant 45 mn [2]. . . . .	34
III.1.1	Variation de l'accord en fonction des paramètres les plus influents. . . . .	68
III.1.2	Accord simulé à partir des éléments des montages expérimentaux . . . . .	69
III.4.1	Récapitulatif des résultats expérimentaux obtenus avec les deux sources.. . . .	111



# Introduction générale

J'ai effectué mon doctorat au sein de l'équipe Spectrométrie Laser et Applications (SLA) du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA, CNRS – UMR 7331). Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé sous la direction des Pr. Virginie Zéninari et Pr. Bertrand Parvitte.

L'activité principale de l'équipe SLA est la mise en œuvre de techniques spectrométriques haute résolution dans l'infrarouge pour des applications à l'étude de l'atmosphère. Le domaine principalement utilisé est le moyen infrarouge, dans lequel se trouvent les bandes d'absorption fondamentales de la plupart des composants chimiques de l'atmosphère. Longtemps, le domaine compris entre  $4\ \mu\text{m}$  et  $12\ \mu\text{m}$  n'a été accessible qu'avec des diodes à base de sels de plomb. Cependant, ces sources devenaient peu fiables avec le temps. Puis, il y a une quinzaine d'années, sont apparues les sources laser à cascade quantique (QCL, pour *Quantum Cascade Lasers*) [1,6,7]. Ces lasers, dans lesquels les électrons subissent une succession de transitions radiatives intrabande, sont réalisés à base de semi-conducteurs et offrent de très bonnes performances en terme de stabilité, de largeur spectrale ( $\# 3\ \text{MHz}$ ) et de puissance (1 mW à  $\# 100\ \text{mW}$ ). De plus, les structures à rétroaction distribuée (DFB : *distributed feedback*) en font des sources monomodes [8]. Enfin, les évolutions technologiques permettent désormais un fonctionnement continu des sources QCL à température ambiante [9,10]. Les QCL DFB ont été utilisés comme sources pour différents spectromètres développés au GSMA. En spectrométrie d'absorption, ces sources ont été utilisées au GSMA pour la mesure de paramètres spectroscopiques [11,12] et la détection de gaz [13–15]. La puissance délivrée par ces sources en fait également un outil appréciable pour la mise en œuvre de techniques photoacoustiques [16–19]. Des mesures atmosphériques ont été réalisées, notamment sur NO [20] et sur CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O [21,22] avec des spectromètres photoacoustiques utilisant des QCL comme source.

Actuellement, une limitation majeure des techniques spectrométriques réside dans l'accord réduit des sources laser utilisées. En effet, les sources QCL DFB n'offrent un accord que de  $\# 10\ \text{cm}^{-1}$ . De même l'accord des diodes à base de semi-conducteurs est réduit, ce

qui empêche de balayer plus d'une ou deux raies d'une molécule simple et rend impossible des études spectroscopiques sur des bandes de vibration complètes de la molécule d'intérêt. De plus, l'enregistrement de spectres de molécules complexes, avec un spectre large dans l'infrarouge est également impossible. C'est pourquoi le travail réalisé au cours de cette thèse est axé sur la mise en œuvre de sources largement accordables, plus précisément de lasers à cascade quantique en cavité étendue.

Le travail présenté est organisé en quatre parties. Une première partie présentera le contexte et les motivations, concernant la spectrométrie laser et les sources, pour ce travail. Puis, dans une seconde partie, je traiterai de la mise en œuvre d'une source commerciale du type laser à cascade quantique en cavité étendue (EC-QCL) pour des applications photoacoustiques. Dans une troisième partie, je présenterai l'étude et la réalisation de sources EC-QCL à  $4,5 \mu m$  et  $7,5 \mu m$  ainsi que l'application pour des molécules complexes. Enfin, une quatrième partie détaillera l'étude réalisée en vue d'accorder continûment la source EC-QCL à  $7,5 \mu m$

# Première partie

## Contexte et motivations



# I.1. La spectrométrie : intérêts et techniques

## I.1.1 Étude de l'atmosphère

### I.1.1.1 Gaz d'intérêt atmosphérique

L'environnement est devenu au cours de ces dernières années un enjeu de société majeur. Il est donc nécessaire de comprendre les phénomènes mis en jeu. C'est pourquoi l'étude de l'atmosphère a pris une importance croissante.

L'élaboration de modèles permet de représenter les phénomènes atmosphériques afin de mieux les comprendre et d'établir des prévisions [23–26]. Ces modèles sont alimentés avec des mesures réalisées dans toutes les couches de l'atmosphère, ce qui permet de les améliorer. En effet, certains processus chimiques peuvent être étudiés en déterminant la concentration de molécules qui ont part à ces réactions. De même, des processus physiques, tels que le déplacement des masses d'air à l'échelle mondiale, peuvent être étudiés en suivant la concentration d'espèces peu réactives.

Dans la troposphère, il est nécessaire de connaître l'impact de certains gaz sur les écosystèmes afin d'en tenir compte pour l'élaboration de nouveaux modes de production industrielle ou de nouvelles méthodes de culture des sols [27]. Ainsi, les gaz à effet de serre sont particulièrement étudiés pour leur impact sur le climat [28–32]. Les concentrations de pesticides ou de molécules d'origine industrielle [33] sont, elles, mesurées parce que ce sont des polluants ou à cause de leur impact sur la santé [34].

### I.1.1.2 Techniques spectrométriques

Outre les techniques chimiques, qui impliquent le prélèvement d'échantillons pour la mise en œuvre de réactions chimiques spécifiques de la molécule étudiée, il existe des techniques spectrométriques [35], basées sur les interactions lumière-matière. En effet,

les molécules absorbent le rayonnement lumineux, notamment dans l'infrarouge. Cette absorption se traduit par une transition d'un niveau d'énergie vers un niveau d'énergie supérieure. C'est pourquoi chaque espèce chimique absorbe des énergies discrètes correspondant aux transitions possibles et à des longueurs d'ondes discrètes du rayonnement lumineux.

Les techniques spectrométriques sont mises en œuvre pour l'étude des paramètres spectrométriques et la mesure des espèces présentant un intérêt pour l'étude de l'atmosphère. Certaines techniques permettent des mesures à distance ou sur l'ensemble de la colonne atmosphérique, d'autres sont utilisées pour des mesures *in situ*. On distingue principalement la technique LIDAR ( Light Detection and Ranging ), la détection hétérodyne, la spectrométrie photoacoustique et la spectrométrie d'absorption.

Les techniques LIDAR [36–40] sont des techniques de mesure à distance basées sur les phénomènes de diffusion. Une source laser envoie un train d'impulsions. Une partie de l'onde émise est rétrodiffusée par les particules en suspension dans l'atmosphère : nuages, aérosols (DISC : *Differential Scattering*, DAS : *Differential Absorption Scattering*). L'onde rétrodiffusée est ensuite récupérée à l'aide d'un télescope et analysée (intensité, polarisation, fréquence de l'onde...). Dans le cas où l'absorption est étudiée (DIAL : LIDAR à Absorption Différentielle), la source laser émet des impulsions rapprochées à deux longueurs d'onde différentes : une dans la raie d'absorption de l'espèce visée, une en dehors de cette raie. La concentration de l'espèce étudiée est déterminée à partir des signaux rétrodiffusés pour les deux longueurs d'onde. La distance à laquelle se trouvent les molécules cibles est déterminée en mesurant le temps entre l'émission du train d'impulsions et la réception du signal rétrodiffusé.

La méthode hétérodyne [41–44] permet de réaliser des mesures sur l'ensemble de la colonne atmosphérique. Elle consiste à superposer un rayonnement thermique large bande (lumière solaire) et un oscillateur local (laser) sur un mélangeur optique. On obtient alors un battement entre les deux rayonnements à la différence de fréquence des deux faisceaux initiaux, c'est-à-dire dans les radiofréquences. L'amplitude du signal hétérodyne est le produit des amplitudes des deux rayonnements de départ, ce qui permet d'amplifier des signaux faibles.

La spectrométrie d'absorption directe [45–50] et la spectrométrie photoacoustique [51–53], qui sont des techniques de mesure *in situ* et que j'ai utilisées au cours de ce travail de thèse, sont présentées dans la suite.

## I.1.2 Spectrométrie d'absorption directe

### I.1.2.1 Loi de Beer-Lambert

La spectroscopie infrarouge d'absorption directe est une technique de détection de gaz à l'état de traces qui consiste à mesurer l'atténuation d'un rayonnement après absorption par un échantillon gazeux (Figure I.1.1).

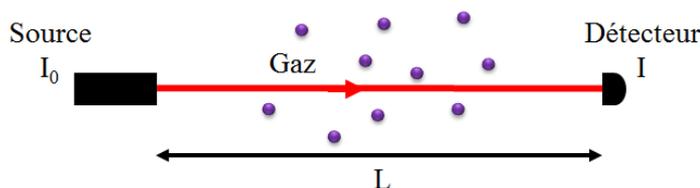


FIGURE I.1.1 – Schéma de principe de la spectrométrie par absorption directe

L'intensité  $I(\sigma)$  du faisceau lumineux après absorption par le gaz est exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\sigma) = I_0(\sigma) \cdot \exp[-\alpha_i(\sigma, T, p) \cdot L \cdot N(T, p) \cdot \rho_i] \quad (\text{I.1.1})$$

Avec :

- $I_0(\sigma)$  : intensité avant absorption
- $\alpha_i(\sigma, T, p)$  : coefficient d'absorption de l'espèce  $i$  en  $\text{cm}^2$
- $L$  : longueur d'absorption en  $\text{cm}$
- $N(T, p)$  : nombre de molécules par unité de volume en  $\text{molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$
- $\rho_i$  : rapport de mélange de l'espèce gazeuse  $i$

Le rapport de mélange de l'espèce gazeuse  $i$  est défini comme le rapport du nombre de molécules de l'espèce considérée au nombre de total de molécules présentes par unité de volume. Le nombre total de molécules par unité de volume, à une température  $T$  et une pression  $p$ , est donné par la loi de Mariotte :

$$N(T, p) = \mathcal{L}_o \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \quad (\text{I.1.2})$$

Où  $\mathcal{L}_o = 2,686754 \cdot 10^{19} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-3}$  est la constante de Loschmidt et  $p_0$  et  $T_0$  sont des valeurs de référence :  $p_0 = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  et  $T_0 = 273,15 \text{ K}$ .

Le coefficient d'absorption de l'espèce étudiée, qui dépend du nombre d'onde  $\sigma$  et des

conditions de température et de pression, peut s'exprimer sous la forme :

$$\alpha_i(\sigma, T, p) = k_i(\sigma, T) \cdot \Phi_i(p) \quad (\text{I.1.3})$$

Où  $k_i(\sigma, T)$  est l'intensité intégrée et  $\Phi_i(p)$  est le profil de la raie d'absorption.

L'intensité intégrée reflète la probabilité de transition de la molécule depuis son niveau d'énergie de départ  $E_a$  vers un niveau d'énergie  $E_b$  en absorbant un photon d'énergie  $E_{\text{photon}} = hc\sigma_0$  telle que :  $E_b - E_a = hc\sigma_0$ . Le profil de la raie d'absorption dépend de la pression à laquelle se trouve le gaz.

### I.1.2.2 Profil de la raie d'absorption

La pression du gaz absorbant influe sur la largeur de la raie. Dans le domaine des basses pressions, la raie possède un profil Doppler. A haute pression, on assiste à un élargissement dit collisionnel, lié aux collisions entre les molécules et décrit par un profil de Lorentz. Dans le domaine des pressions intermédiaires, la raie est décrite par un profil dit de Voigt qui est une convolution des deux précédents.

#### I.1.2.2.1 Profil Doppler

A faible pression, le principal facteur d'élargissement de la raie d'absorption est l'agitation thermique des molécules. La vitesse des molécules suivant la direction des photons incidents suit une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette distribution des vitesses permet une dispersion des nombres d'onde permettant la transition énergétique par effet Doppler. Le profil de raie Doppler est une gaussienne centrée en  $\sigma_0$  et définie par :

$$\Phi_D(\sigma, T) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-\ln(2) \left[\frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D}\right]^2\right) \quad (\text{I.1.4})$$

$\gamma_D$  est la demi-largeur à mi-hauteur du profil Doppler exprimée en  $cm^{-1}$ . Elle est donnée par :

$$\gamma_D = \sigma_0 \sqrt{2 \ln 2 \frac{k_B T}{m c^2}} \approx 3,58 \cdot 10^{-7} \sigma_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (\text{I.1.5})$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $m$  la masse du gaz en kilogrammes,  $M$  sa masse molaire en grammes et  $\sigma_0$  le nombre d'onde en  $cm^{-1}$ . Le profil de la raie est normalisé,

donc on a :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\sigma) d\sigma = 1 \quad (\text{I.1.6})$$

### I.1.2.2.2 Profil Lorentzien

Dans le cas de pressions proches de la pression atmosphérique, il faut prendre en compte les collisions entre les molécules. Les collisions réduisent la durée de vie des molécules dans un état d'énergie donné. Le principe d'incertitude d'Heisenberg implique donc un élargissement des spectres du fait des collisions : on parle d'élargissement collisionnel. Le profil de la raie est alors du type lorentzien :

$$\Phi_L = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (\text{I.1.7})$$

La demi-largeur à mi-hauteur du profil collisionnel, notée  $\gamma_L$ , prend en compte les différentes collisions que peuvent subir les molécules étudiées qui sont représentées par différentes contributions.  $\gamma_L$ , exprimé en  $cm^{-1}$ , est défini comme la somme des différentes contributions :

$$\gamma_L(T) = \sum_i \gamma^i(T) p^i \quad (\text{I.1.8})$$

La première contribution concerne les collisions entre molécules cibles  $\gamma^{auto}$ . Puis on considère les collisions avec les autres espèces présentes dans le mélange étudié. Dans le cas de mesures atmosphériques, on considère les collisions avec les espèces majoritaires de l'atmosphère ( $N_2, O_2$ ),  $\gamma^{air}$ . La demi-largeur à mi-hauteur est alors :

$$\begin{aligned} \gamma_L(T) &= \gamma^{auto}(T) p^{auto} + \gamma^{air}(T) p^{air} \\ \text{Avec : } \gamma^i(T) &= \gamma^i(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^{n_i} \end{aligned} \quad (\text{I.1.9})$$

Où :

- les  $p^i$  sont les pressions partielles, en  $Pa$ , des différentes espèces considérées :  $p^i = \rho_i p$
- les paramètres  $\gamma^i(T_0)$  et  $n_i$  sont donnés, à  $T_0$  et  $p_0$ , dans la base HITRAN [54].

Finalement, la demi-largeur à mi-hauteur du profil Lorentzien est :

$$\gamma_L(T) = \gamma^{auto}(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^{n^{auto}} \rho^{auto} p + \gamma^{air}(T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^{n^{air}} (1 - \rho^{auto}) p \quad (\text{I.1.10})$$

### I.1.2.2.3 Profil de Voigt

Il existe un domaine de pression intermédiaire où la raie ne présente ni un profil gaussien, ni tout à fait un profil lorentzien. On utilise alors une convolution de ces deux profils pour décrire la raie, le profil de Voigt :

$$\Phi_V(\sigma) = \Phi_D(\sigma) \otimes \Phi_L(\sigma) \quad (\text{I.1.11})$$

Le profil de Voigt est exprimé de la manière suivante :

$$\Phi_V(\sigma) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2} \cdot \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (\text{I.1.12})$$

Avec :  $x = \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}$  et  $y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}$

L'intégrale de l'expression du profil de Voigt donnée en (I.1.12) ne peut pas être calculée analytiquement. C'est pourquoi ce profil est approximé par des méthodes numériques [55, 56] qui ne seront pas détaillées ici.

## I.1.3 Détection Photoacoustique

### I.1.3.1 Principe de la méthode photoacoustique

La détection photoacoustique [16] est une technique de détection de gaz à l'état de traces basée sur le phénomène d'agitation des molécules excitées par un rayonnement. Le schéma de principe de cette technique est présenté dans la Figure I.1.2. Lorsque la lumière modulée d'une source entre dans une cuve photoacoustique contenant une espèce gazeuse, le rayonnement est absorbé par le gaz. Les molécules passent alors d'un état fondamental à un état excité. Les molécules peuvent alors se désexciter en transférant leur énergie sous forme d'énergie cinétique, ce qui génère un échauffement du gaz. Le volume de la cellule étant fixe, l'augmentation de la température entraîne, d'après la loi des gaz parfaits, une augmentation de la pression à l'intérieur de la cellule. Le rayonnement étant modulé, l'échauffement, et donc la variation de pression, sont périodiques. Le rayonnement incident peut être modulé de deux façons. On peut moduler le rayonnement en amplitude, en coupant le faisceau de façon périodique à longueur d'onde fixe, ou bien faire émettre successivement deux longueurs d'onde, l'une étant absorbée par la molécule étudiée et l'autre non. La fréquence de modulation de la pression est la même que la fréquence de

modulation du rayonnement lumineux en entrée. La variation périodique de la pression génère une onde acoustique qui est détectée par un microphone.

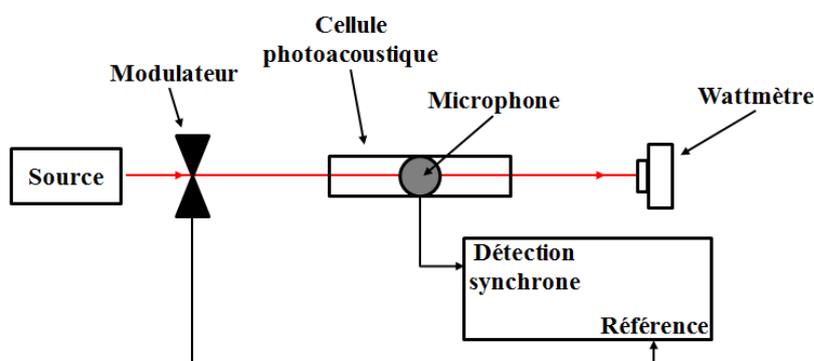


FIGURE I.1.2 – Schéma de principe d'un montage photoacoustique

### I.1.3.2 Signal photoacoustique

Le signal enregistré par le microphone est exprimé par

$$U = R_c \cdot R_m \cdot P_L \cdot \alpha(\sigma) \quad (\text{I.1.13})$$

$R_c$  est une constante qui dépend de la géométrie de la cellule et de la fréquence de modulation.  $R_m$  est la réponse du microphone. Le produit  $R_c R_m$  est exprimé en  $V W^{-1} cm$ .  $P_L$  est la puissance de la source (en W) et  $\alpha(\sigma)$  le coefficient d'absorption du gaz pour le nombre d'onde  $\sigma$  (en  $cm^{-1}$ ).

D'après l'expression (I.1.13), le signal photoacoustique peut être amélioré en augmentant la puissance de la source, notamment en utilisant des sources laser, qui délivrent une forte puissance. On peut également choisir un microphone avec un maximum de sensibilité pour la fréquence du signal photoacoustique. Enfin, on peut utiliser une cuve résonnante à la fréquence de modulation du faisceau incident afin d'amplifier l'onde acoustique dans la cellule. En particulier l'utilisation d'un résonateur de Helmholtz, composé d'un volume relativement important associé à un capillaire de volume réduit, permet d'amplifier le son généré par absorption du rayonnement lumineux par le gaz. Ce dispositif offre une grande stabilité du signal photoacoustique, ce qui est utile pour des mesures *in situ*. Le résonateur de Helmholtz différentiel, développé dans l'équipe SLA du GSMA [57–59], est bien adapté à la détection photoacoustique. Il consiste en deux cuves cylindriques reliées

par deux capillaires. Chaque cylindre est muni d'un microphone et chaque capillaire d'un robinet permettant l'injection du gaz pour le premier et le pompage de la cellule pour le second. Lorsque l'onde acoustique entre en résonance dans un des cylindres du résonateur de Helmholtz différentiel, il se produit un effet de piston qui génère une résonance en opposition de phase dans l'autre cylindre. Les signaux des deux microphones sont donc en opposition de phase. On peut alors additionner les signaux utiles et supprimer le bruit en effectuant la soustraction de ces deux signaux.

### I.1.4 Conclusion

Les techniques spectrométriques permettent des mesures précises et sélectives d'espèces gazeuses importantes pour l'étude de l'atmosphère. La mise en œuvre des techniques spectrométriques nécessite que les sources utilisées présentent certaines caractéristiques. La sensibilité de ces techniques est liée à la puissance et à la stabilité des sources. La sélectivité des mesures dépend de la largeur de raie spectrale de la source. Il faut donc des sources puissantes, stables et monomodes, avec une faible largeur spectrale, pour la réalisation de mesures spectrométriques fiables. C'est pourquoi on utilise les lasers.

## I.2. Lasers pour la spectrométrie

### I.2.1 Principe de l'effet laser

Les systèmes laser (pour *Ligth Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) sont des sources de lumière cohérente qui sont composées d'un milieu amplificateur placé à l'intérieur d'une cavité résonnante. Le milieu amplificateur sert à multiplier les radiations injectées dans le système. La cavité résonnante sert à l'établissement d'une onde électromagnétique cohérente.

#### I.2.1.1 Milieu amplificateur

##### I.2.1.1.1 Système à deux niveaux

Si on considère le milieu amplificateur comme un système à deux niveaux  $E_1 < E_2$ , trois phénomènes concurrentiels sont susceptibles de se produire :

- Absorption. En présence d'un photon d'énergie  $E = E_2 - E_1$ , une particule se trouvant dans le niveau d'énergie  $E_1$  peut l'absorber pour atteindre le niveau d'énergie  $E_2$ . La probabilité que ce phénomène se produise est traduite par un terme de section efficace  $\sigma_{12}(\nu)$ .
- Émission spontanée. Une particule se trouvant dans l'état excité d'énergie  $E_2$  peut se désexciter pour revenir au niveau d'énergie  $E_1$  en émettant un photon d'énergie  $E = E_2 - E_1$ . La probabilité de ce phénomène est inversement proportionnelle à la durée de vie de la particule dans l'état excité.
- Émission stimulée. En présence d'un photon d'énergie  $E = E_2 - E_1$ , une particule qui se trouve dans l'état excité  $E_2$  peut revenir à l'état d'énergie  $E_1$  en émettant un second photon identique au photon incident. La probabilité que ce phénomène se produise est traduite par un terme de section efficace  $\sigma_{21}(\nu)$ .

C'est sur ce dernier phénomène qu'est basé l'effet laser. L'intensité d'une radiation de fréquence  $\nu$  qui se propage à travers le milieu amplificateur est donnée par :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha(\nu)z) \quad \text{Avec :} \quad \alpha(\nu) = (N_1 - N_2) \sigma(\nu) \quad (\text{I.2.1})$$

où  $N_i$  est la population de l'état d'énergie  $E_i$  et  $\sigma(\nu) > 0$  est la section efficace d'absorption du milieu amplificateur.

Pour que le milieu de propagation amplifie effectivement cette radiation, il faut que le terme exponentiel de l'équation (I.2.1) soit supérieur à 1 donc que le coefficient  $\alpha$  soit négatif. Il faut donc que la différence de population ( $N_1 - N_2$ ) soit négative : c'est ce qu'on appelle l'inversion de population.

A l'équilibre thermodynamique le niveau le plus peuplé est le niveau de plus basse énergie. Pour réaliser l'inversion de population, il faut alimenter le niveau de plus haute énergie de la transition : on parle de pompage. Ce pompage peut être optique (injection de photons) ou électrique (application d'un courant). Cependant, l'inversion de population ne peut pas être obtenue pour un système à deux niveaux. En effet, les sections efficaces définies plus haut sont telles que :  $\sigma_{12} = \sigma_{21} = \sigma_{rad}$ . La probabilité de l'absorption étant égale à celle de l'émission stimulée, on ne peut pas obtenir des populations telles que  $N_2 > N_1$ . Pour réaliser l'inversion de population, on utilise des milieux à trois niveaux et à quatre niveaux.

### I.2.1.1.2 Système laser à quatre niveaux

Les systèmes à quatre niveaux ont été conçus pour atteindre l'inversion de population nécessaire à l'établissement de l'amplification laser. La Figure I.2.1 est une représentation schématique des niveaux d'énergie et des processus mis en œuvre dans ce type de système. Le pompage permet d'exciter les particules dans l'état d'énergie  $E_1$  jusqu'à l'état d'énergie  $E_4$  avec une fréquence  $W$ . La transition radiative se produit entre les niveaux 3 et 2. En dehors des processus radiatifs, une particule dans un état excité peut se relaxer par des processus non radiatifs (émission de phonon,...). La probabilité de transition non radiative entre les niveaux  $i$  et  $j$  est inversement proportionnelle à la durée de vie  $\tau_{ij}$  de la particule dans l'état d'énergie  $i$  avant d'atteindre l'état d'énergie  $j$ .

En tenant compte des différents processus radiatifs et non radiatifs, le système à quatre

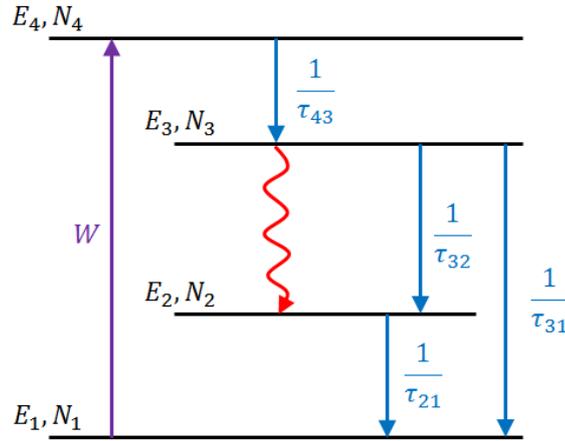


FIGURE I.2.1 – Représentation schématique d'un système à quatre niveaux

niveaux est régi par le système d'équations suivant :

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_4}{dt} &= W \cdot N_1 - \frac{1}{\tau_{43}} N_4 \\
 \frac{dN_3}{dt} &= \frac{1}{\tau_{43}} N_4 + S\sigma_{rad} \cdot (N_2 - N_3) - N_3 \left( \frac{1}{\tau_{32}} + \frac{1}{\tau_{31}} \right) \\
 \frac{dN_2}{dt} &= \frac{N_3}{\tau_{32}} - S\sigma_{rad} \cdot (N_2 - N_3) - \frac{N_2}{\tau_{21}} \\
 \frac{dN_1}{dt} &= \frac{N_2}{\tau_{21}} - W \cdot N_1
 \end{aligned} \tag{I.2.2}$$

Avec :

- $N_i$  : population du niveau  $i$
- $S$  : flux de photons dans le milieu
- $\sigma_{rad}$  : section efficace des processus d'absorption et d'émission stimulée

En régime permanent et en l'absence de rayonnement, en tenant compte de la conservation du nombre total de particules ( $N = N_4 + N_3 + N_2 + N_1$ ), on obtient :

$$\frac{N_2 - N_3}{N} \approx - \frac{NW\tau_{32}}{1 + W\tau_{32}} \tag{I.2.3}$$

Dans le cas d'un système à trois niveaux, l'inversion de population s'écrit :

$$\frac{N_2 - N_3}{N} \approx \frac{1 - NW\tau_{32}}{1 + W\tau_{32}} \tag{I.2.4}$$

### I.2.1.2 Cavité résonnante

L'amplification du rayonnement par le milieu amplificateur ne suffit pas à la production d'une onde cohérente. En effet, les photons générés dans le milieu amplificateur sont émis dans toutes les directions. Pour obtenir une onde lumineuse cohérente, il faut réinjecter les photons sortant dans le milieu amplificateur. C'est le rôle de la cavité résonnante. Celle-ci est constituée de deux miroirs ou, dans le cas de lasers à semi-conducteurs, par les faces clivées du milieu amplificateur. Le rayonnement émis oscille dans la cavité, ce qui permet l'établissement de l'onde laser.

#### I.2.1.2.1 Condition de gain

On considère une cavité optique de longueur  $l$  délimitée par des miroirs  $M_1$  en entrée et  $M_2$  en sortie, de coefficient de réflexion  $r_1$  et  $r_2$ . Le milieu amplificateur, d'indice  $n$  et de longueur  $l$ , a un gain  $g$ . Le système comporte des pertes par transmission au niveau des miroirs et des pertes par absorption à l'intérieur du milieu amplificateur. Pour que l'onde laser puisse s'établir à l'intérieur de la cavité, il faut que le gain du milieu amplificateur compense les pertes de la cavité ou les dépasse. La condition sur le gain s'écrit :

$$r_1 r_2 \exp[(g\Gamma - \alpha_{int})l + i4\pi\sigma n l] = 1 \quad (\text{I.2.5})$$

où  $\alpha_{int}$  représente les pertes intracavité,  $\Gamma$  est un facteur de confinement optique et  $\sigma$  est le nombre d'onde. Il existe donc un gain seuil défini par :

$$g_{seuil} = \frac{1}{\Gamma}(\alpha_{int} - \frac{1}{2l} \ln(|r_1 r_2|)) \quad (\text{I.2.6})$$

#### I.2.1.2.2 Condition de phase

Au cours des multiples aller-retours dans la cavité résonnante, les radiations subissent un déphasage les unes par rapport aux autres. Il s'ensuit un phénomène d'interférence. L'établissement de l'onde laser n'est possible que lorsque les radiations se trouvent en accord de phase, c'est-à-dire que le déphasage subi par ces radiations est un multiple de  $2\pi$ . L'onde laser est donc établie pour des fréquences discrètes, séparées par un intervalle  $\Delta\nu$ , appelé intervalle spectral libre, tel que :

$$\Delta\nu = \frac{c}{2nl} \quad (\text{I.2.7})$$

où  $n$  est l'indice du milieu amplificateur et  $l$  la longueur de la cavité. Dans le cas où la courbe de gain du milieu amplificateur est plus large que l'intervalle  $\Delta\nu$ , le laser présente une émission multimode longitudinale.

Dans le cas d'applications spectrométriques, le caractère multimode des lasers est inopportun. En effet, ces applications requièrent une grande sélectivité, ce qui n'est pas le cas si plusieurs fréquences sont émises. Il est donc nécessaire de rendre les lasers monomodes.

L'intervalle spectral libre entre les modes étant inversement proportionnel à la longueur de la cavité résonnante, on peut réduire la cavité suffisamment pour qu'un seul mode soit compris dans la courbe de gain du laser. Dans le cas de lasers à base de semi-conducteurs, on peut recourir à des structures du type DBR (*Distributed Bragg Reflector*) ou DFB (*Distributed Feedback*), qui utilisent un mode de sélection par réseau.

Dans le cas des structures DFB, on crée un guide d'onde avec une variation d'indice périodique à la surface du laser. La longueur d'onde sélectionnée dépend du pas du réseau  $\Lambda$  et de l'indice effectif du guide  $n^{eff}$  :

$$\lambda = 2 \cdot n^{eff} \cdot \Lambda \quad (\text{I.2.8})$$

L'indice effectif du guide dépend de la température. On peut donc accorder la longueur d'onde émise en faisant varier la température du guide. Pour cela, on peut soit modifier directement la température du milieu amplificateur, soit faire varier la température par effet Joule, en envoyant une rampe de courant dans le milieu amplificateur. Cependant, l'accord obtenu avec les dispositifs DFB est limité. Ainsi, les sources de type laser à cascade quantique munies de structures DFB ne peuvent être accordées que sur  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ .

## I.2.2 Lasers à cascade quantique

Apparus il y a une quinzaine d'années, les lasers à cascade quantique (QCL, pour : *Quantum Cascade Lasers*) [1, 6, 10, 60] émettent notamment dans le moyen infrarouge, entre  $3 \mu\text{m}$  et  $12 \mu\text{m}$ . Ces sources laser sont à base de semi-conducteurs, en l'occurrence des alliages d'éléments des colonnes III et V du tableau périodique des éléments. Contrairement au cas des diodes, la transition radiative ne se fait pas par recombinaison électron-trou à travers la bande interdite du matériau semi-conducteur, mais par transition électronique entre des états d'énergie discrets à l'intérieur de la bande de conduction. Comme un seul type de porteur est mis en jeu, le laser est dit unipolaire.

Pour créer des niveaux d'énergie discrets dans la bande de conduction, on dépose

des couches minces de semi-conducteurs. Ces couches ont une épaisseur de l'ordre de la longueur d'onde de De Broglie de l'électron. De ce fait, on crée à l'intérieur de la bande de conduction des puits quantiques dont l'énergie n'est plus liée au matériau mais à l'épaisseur de la couche de semi-conducteur. L'électron confiné dans un puits quantiques ne peut perdre de l'énergie que par transitions discrètes.

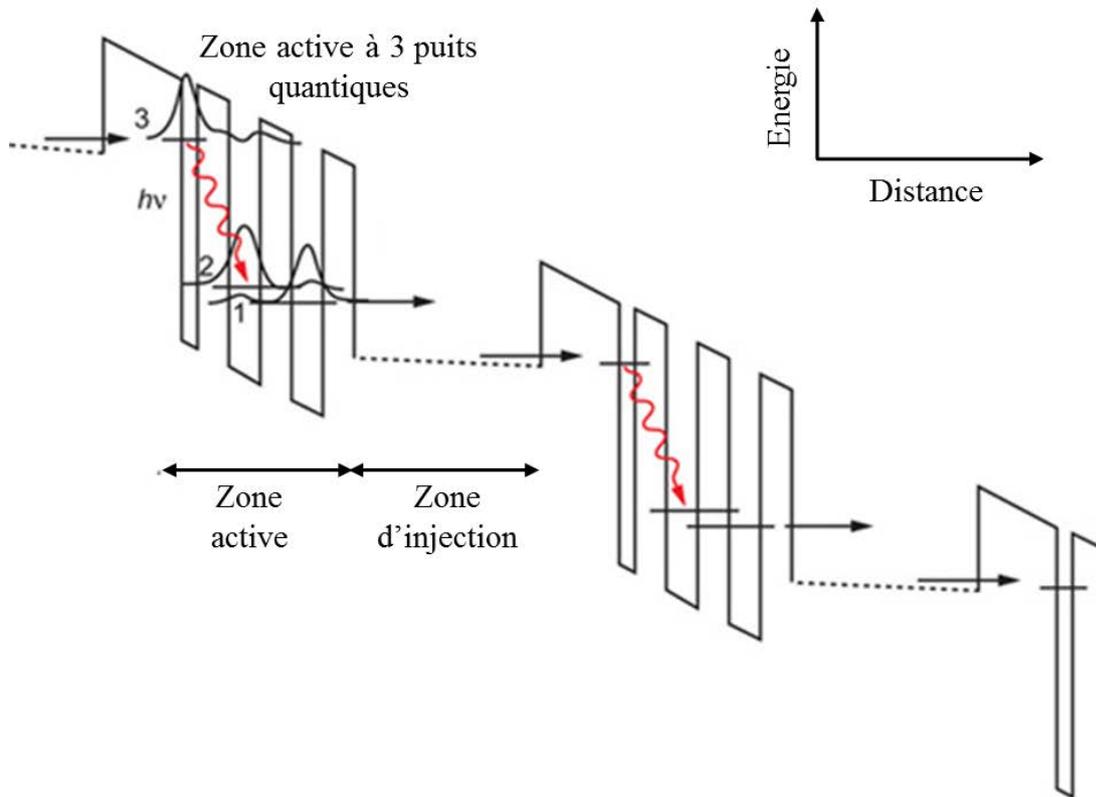


FIGURE I.2.2 – Diagramme d'énergie de la structure QCL réalisée par Faist *et al.* [1]

La Figure I.2.2 présente le diagramme d'énergie de la première structure QCL, réalisée par Faist *et al.*, [1] lorsqu'on applique une tension de polarisation aux bornes du QCL. Ce système laser est un système à trois niveaux. La transition radiative se produit du niveau 3 vers le niveau 2. On distingue une succession de zones actives, composées de puits quantiques, et de zones d'injection. La zone d'injection correspond au niveau de plus basse énergie d'une zone active et au niveau de plus haute énergie de la zone active suivante. Elle a donc deux fonctions : faciliter le dépeuplement du niveau 2 en vidant le niveau 1 dans une zone active et injecter les électrons par effet tunnel sur le niveau 3 de la zone active suivante. L'électron cascade d'une zone active à l'autre en émettant des photons, d'où le terme de cascade quantique. Comme un seul électron peut produire

plusieurs photons, les laser QCL fournissent des puissances importantes pouvant aller de 1 mW à # 1 W.

### I.2.3 Sources laser largement accordables

Si les sources laser, et particulièrement les QCL, offrent de nombreux avantages pour des applications de spectrométrie [61,62], leur faible gamme d'accord de l'ordre de  $10\text{ cm}^{-1}$  constitue une limitation certaine de ces techniques. En effet, l'accord offert n'est pas suffisant pour autoriser la détection simultanée d'espèces chimiques simples. De même, la gamme de nombres d'onde disponibles est trop restreinte pour pouvoir identifier ou mesurer des composés plus complexes, qui possèdent un spectre d'absorption large dans l'infrarouge. Il est donc nécessaire de développer des sources avec un accord plus adapté à ces applications. Plusieurs possibilités ont été étudiées ces dernières années, avec notamment le développement de sources du type oscillateur paramétrique optique. On peut également envisager de construire des réseaux de lasers DFB. Enfin, la réalisation de laser en cavité étendue permet d'obtenir un accord sur plusieurs dizaines de nombres d'onde.

#### I.2.3.1 Oscillateurs paramétriques optiques

Les Oscillateurs Paramétriques Optiques (OPO) [63–68] sont des sources laser constituées d'une cavité optique résonnante et d'un cristal non linéaire, tel que le niobate de lithium polarisé périodiquement (PPLN : *periodically poled lithium niobate*). On insère dans la cavité optique un faisceau laser de fréquence  $\omega_P$ . Cette onde laser pompe est divisée à l'intérieur du cristal non linéaire en deux ondes appelées signal et complémentaire de fréquences respectives  $\omega_S$  et  $\omega_C$ . Les fréquences de ces deux ondes sont reliées à la fréquence de l'onde pompe par la conservation de l'énergie :  $\omega_P = \omega_S + \omega_C$ . L'accord en nombre d'onde est obtenu en modifiant la température du cristal non linéaire. Les OPO offrent un accord sur plusieurs centaines de nombres d'onde. Cependant, ces sources sont souvent peu puissantes, la conversion de l'onde pompe pour former l'onde signal et l'onde complémentaire n'étant pas totale.

#### I.2.3.2 Réseaux de lasers DFB

Des réseaux de lasers DFB [69–72] ont été réalisés à partir de lasers à cascade quantique DFB. Les lasers sont intégrés sur une même puce. Les lasers sont alimentés indépendam-

ment les uns des autres et chaque QCL DFB émet à une longueur d'onde différente. La plage d'accord du réseau de QCL DFB est alors la somme des accords obtenus avec chacun des lasers : l'accord total dépend donc du nombre de lasers que compte le réseau. Pour un système de 32 QCL DFB, on peut obtenir un accord jusqu'à  $220 \text{ cm}^{-1}$  [70].

### I.2.3.3 Lasers en cavité étendue

Dans le cas des systèmes laser en cavité étendue [73–77], on associe un laser sans dispositif sélectif en longueur d'onde et dont la sortie est munie d'un antireflet à un réseau de diffraction à échelottes externe. Ainsi, le laser de départ sert uniquement de milieu amplificateur [76]. La cavité résonnante du système est réalisée entre le réseau à échelottes et le miroir arrière du laser de départ. Le réseau de diffraction peut être monté suivant deux configurations principales : la configuration Littrow, plus simple à mettre en œuvre, et la configuration Littman-Meltcalf [78]. Les deux configurations permettent d'accorder la longueur d'onde sur la courbe de gain du milieu amplificateur [79–82]. La Figure I.2.3 présente le schéma de principe de ces deux configurations. La configuration Littrow est la plus simple à aligner car elle comporte peu d'éléments optiques. La configuration Littman-Meltcalf comporte, en plus du réseau de diffraction, un miroir qui sert à renvoyer le faisceau sur le réseau. L'accord est réalisé par rotation de ce miroir. La double diffraction permet d'affiner la raie spectrale du laser [78] mais présente l'inconvénient de réduire la puissance de la source [83]. De plus, l'alignement de ce dispositif est complexe.

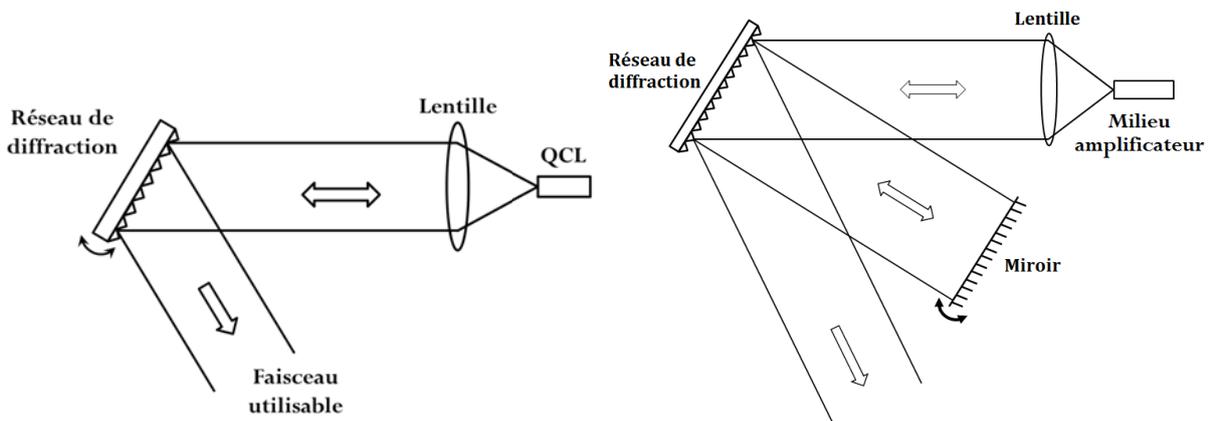


FIGURE I.2.3 – Configurations possibles pour les sources laser en cavité étendue. A gauche : configuration Littrow. A droite : configuration Littman.

La mise en œuvre de lasers à base de semi-conducteurs en cavité étendue nécessite de déposer un antireflet [83, 84] sur la face avant du laser pour permettre le couplage entre

le milieu semi-conducteur et la cavité externe.

## I.2.4 Bilan

Les différentes sources laser largement accordables que sont les OPO, les réseaux de QCL DFB et les systèmes laser en cavité étendue offrent les caractéristiques nécessaires pour la multidétection d'espèces moléculaires simples ou la détection de molécules complexes. Cependant, ces sources sont encore peu développées dans le moyen infrarouge et donc peu commercialisées. L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en œuvre des sources laser largement accordables pour la détection d'espèces chimiques. Nous avons écarté les OPO, en raison de leur faible puissance et parce qu'ils sont très peu connus au GSMA, ainsi que l'utilisation de réseaux de QCL DFB, car il ne nous est pas possible d'en fabriquer. Nous nous sommes donc tournés vers le troisième type de source largement accordable, et particulièrement les lasers à cascade quantique en cavité étendue. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen *AcousticNose* et du REI DGA *SELECTIF*.



## Deuxième partie

### Utilisation d'une source EC-QCL commerciale



Les sources en cavité étendue sont assez bien connues dans le proche infrarouge et des sources commerciales sont facilement disponibles. Ce n'est pas le cas dans le moyen infrarouge avec les sources laser à cascade quantique en cavité étendue (EC-QCL pour *External Cavity Quantum Cascade Laser*). Au début de ce travail de thèse, en octobre 2010, les seules sources EC-QCL commerciales disponibles étaient les sources de Daylight Solutions Inc. Ces sources ne permettaient pas un accord continu sans saut de mode, ce qui est problématique pour des applications spectrométriques. Puis, les premières sources avec un accord continu sans saut de mode utilisables pour la spectrométrie ont été commercialisées courant 2011 (IRMMWTHz, Houston, octobre 2011).

J'ai eu l'opportunité d'utiliser l'une de ces sources dans le cadre d'une collaboration entre le GSMA, chargé de caractériser la source, et l'UTT qui voulait l'utiliser pour des applications de microscopie. Cette source, émettant autour de  $10,5 \mu m$ , offre un accord continu sans saut de mode sur  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ . J'ai participé à la caractérisation de ce laser en collaboration avec Clara Stoeffler, Lilian Joly et Julien Cousin. Les besoins étant plus stricts pour les applications spectrométriques que pour les applications microscopiques envisagées, la source a été caractérisée pour la spectrométrie. J'ai pu ensuite utiliser la source pour effectuer des mesures photoacoustiques sur le  $\text{CO}_2$  et le butane.



## II.1. Caractérisation de la source commerciale

### II.1.1 Caractéristiques générales

La source présentée dans ce chapitre est source laser à cascade quantique en cavité étendue (EC-QCL) modèle 21 106-MHF-015-D00086 vendue par Daylight Solutions Inc. Le réseau est monté en configuration Littrow avec une sortie fixe, par la face du QCL Fabry-Perot qui n'est pas traitée anti-reflet [85] (voir schéma en Figure II.1.1).

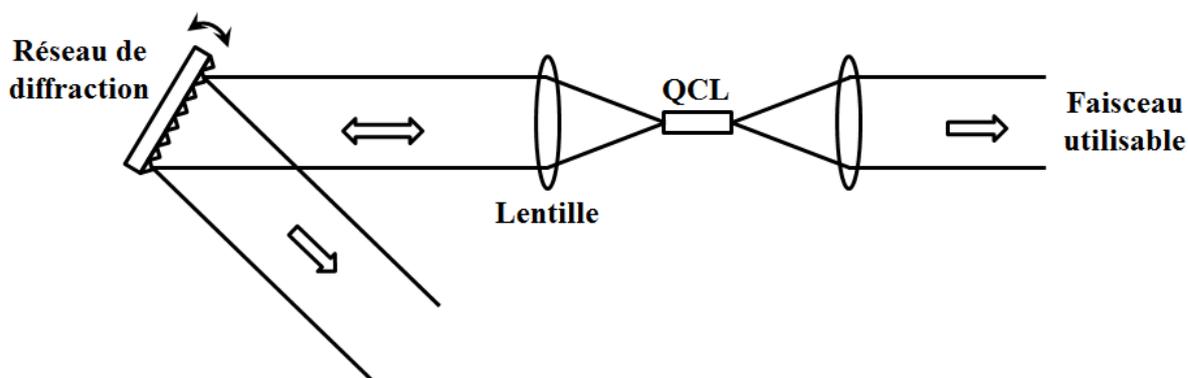


FIGURE II.1.1 – Schéma de la configuration de la source EC-QCL de Daylight Solution Inc.

Le laser est refroidi par un système Peltier avec circulation d'eau. La température de fonctionnement, le courant dans la puce laser à cascade quantique (QCL) et l'accord sont contrôlés avec un contrôleur unique fourni par Daylight Solutions Inc. Ce contrôleur peut être piloté par ordinateur avec Labview via une connection GPIB.

Cette source fonctionne à  $18^{\circ}\text{C}$  avec un courant de 1200 mA et émet autour de  $10,5\ \mu\text{m}$ . La puissance annoncée est de 100 mW, avec des variations inférieures à 1% sur 5 mn et à 4% d'un jour sur l'autre. La source est accordable sur  $60\ \text{cm}^{-1}$ , avec une répétabi-

lité annoncée meilleure que  $0,02\text{ cm}^{-1}$ . La largeur spectrale de la source donnée par le constructeur est de 45 MHz, soit  $1,5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ .

### II.1.1.1 Les différents modes de fonctionnement

La source EC-QCL peut être mise en œuvre suivant trois modes de fonctionnement : impulsionnel, en mode continu (CW pour *continuous wave*), et en mode CW avec un accord continu sans saut de mode (MHF pour *Mode Hop Free*). Les applications envisagées donnent de meilleurs résultats en mode de fonctionnement continu. C'est pourquoi nous n'avons pas étudié le mode impulsionnel. La caractérisation d'une source EC-QCL impulsionnelle de Daylight Solutions Inc. a été détaillée dans [86].

En mode CW, la source est accordable sur  $60\text{ cm}^{-1}$  entre  $950\text{ cm}^{-1}$  et  $1010\text{ cm}^{-1}$ . La Figure II.1.2 présente la puissance en fonction du nombre d'onde émis pour le mode CW et le mode MHF. En mode CW (en rouge), la puissance de la source varie de 10 à  $\sim 98\text{ mW}$  suivant le nombre d'onde. Au cours de l'accord, des sauts de mode se produisent qui génèrent des variations de puissance. En particulier, on observe une forte variation de puissance à  $965,7\text{ cm}^{-1}$ . D'autres variations plus faibles, associées à des sauts de mode, sont visibles sur la courbe de puissance du laser EC-QCL en mode CW à  $953,4\text{ cm}^{-1}$  et  $1007,3\text{ cm}^{-1}$ . En mode MHF, la plage d'accord est réduite à  $39\text{ cm}^{-1}$ , sans doute parce que des sauts de mode se produisent au-delà de cette gamme. Cependant, cet accord est suffisamment large pour permettre des mesures sur des composés qui présentent des absorptions larges. Le mode émis est accordé entre  $954\text{ cm}^{-1}$  et  $993\text{ cm}^{-1}$  et la durée de balayage est de 25 s. La courbe de puissance du laser EC-QCL en mode de fonctionnement MHF est plus régulière qu'en mode CW (Figure II.1.2). La puissance varie doucement entre 60 mW et 100 mW, le maximum se situant autour de  $975\text{ cm}^{-1}$ .

Les sauts de puissance liés aux sauts de mode provoquent des déformations des spectres lors de mesures spectrométriques. C'est pourquoi seul le mode MHF a été utilisé pour les travaux présentés dans la suite.

### II.1.1.2 Dimensions du faisceau

Le diamètre du faisceau a été mesuré à des distances variables de la sortie du boîtier laser. Le diamètre est estimé en mesurant la puissance avec un wattmètre tout en coupant progressivement le faisceau avec une lame montée sur une translation micrométrique. Les mesures sont réalisées dans le plan horizontal puis verticalement. Le déplacement de la lame entre le maximum de puissance et le minimum de puissance donne le diamètre

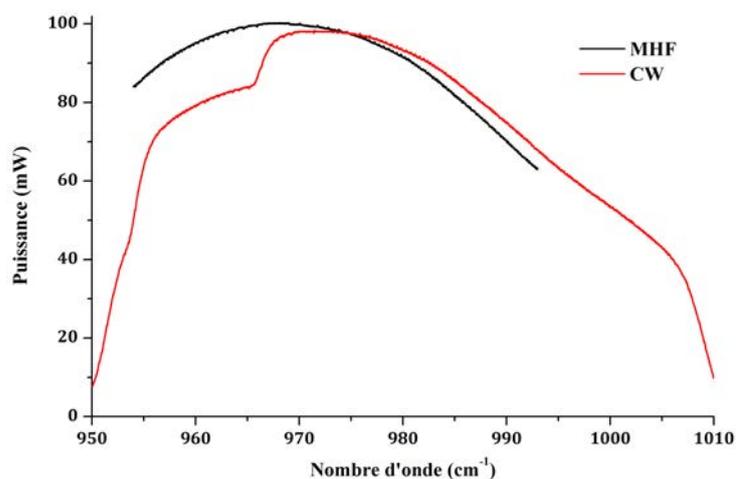


FIGURE II.1.2 – Puissance émise par la source suivant le mode de fonctionnement utilisé.

du faisceau dans la direction considérée. A partir de ces mesures, on peut déterminer la divergence du faisceau selon les deux directions.

La Figure II.1.3 présente la taille du faisceau mesurée à différentes distances de la source. Le faisceau est elliptique, avec une plus forte divergence verticale. Le waist, c'est-à-dire le plus petit diamètre du faisceau, mesure 1 mm dans les deux dimensions à 32 cm de la sortie de la source. La divergence verticale est de 5 mrad et la divergence horizontale de 3 mrad, ce qui correspond aux indications du constructeur.

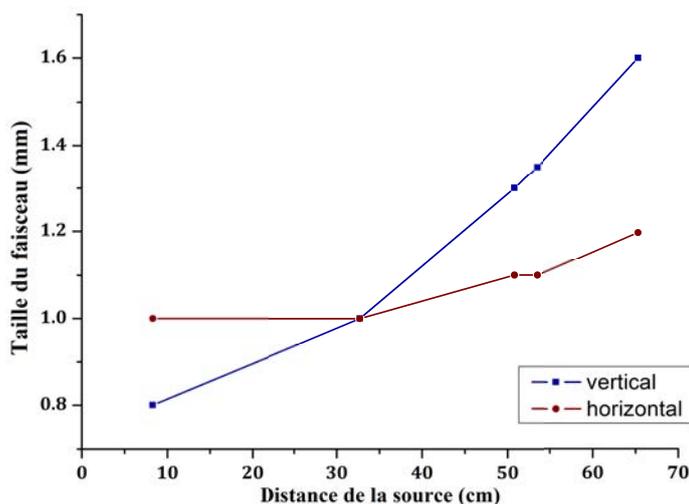


FIGURE II.1.3 – Dimensions du faisceau suivant la distance à la source.

## II.1.2 Caractérisation à l'aide d'un spectromètre

Pour caractériser la source EC-QCL Daylight Solutions Inc. à  $10,5 \mu\text{m}$ , nous l'avons couplée à un spectromètre pour des mesures en absorption directe. Le montage, schématisé dans la Figure II.1.4, comporte quatre voies, définies à l'aide de films séparateurs qui réfléchissent 4% de l'énergie reçue.

La première voie sert à mesurer la puissance délivrée par la source. Le premier film étant placé juste avant le wattmètre, la puissance mesurée correspond à 96% de la puissance réelle, ce qui a été pris en compte dans le traitement des données. Le signal sur les autres voies est mesuré à l'aide de détecteurs HgCdTe (MCT) refroidis à l'azote liquide. La deuxième voie comprend un étalon Fabry-Pérot en germanium (intervalle spectral libre :  $4,904.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ ). Le signal Fabry-Perot sera utilisé pour rétablir l'échelle en nombre d'onde des spectres enregistrés. La troisième voie sert de référence. Enfin, la quatrième voie comprend une cuve de White (longueur : 60 cm) pour permettre des mesures spectrométriques. L'acquisition des signaux des quatre voies est réalisée avec une carte d'acquisition National Instruments (NI USB 6251, 16 bits, 1,25 MS/s). La pression du gaz à l'intérieur de la cellule est mesurée avec des sondes Baratron MKS 10, 100 et 1000 Torr, et la température est mesurée avec un thermocouple. La température de la source est également mesurée. Les signaux des différentes voies sont enregistrés avec une carte d'acquisition Data Translation modèle DT9832.

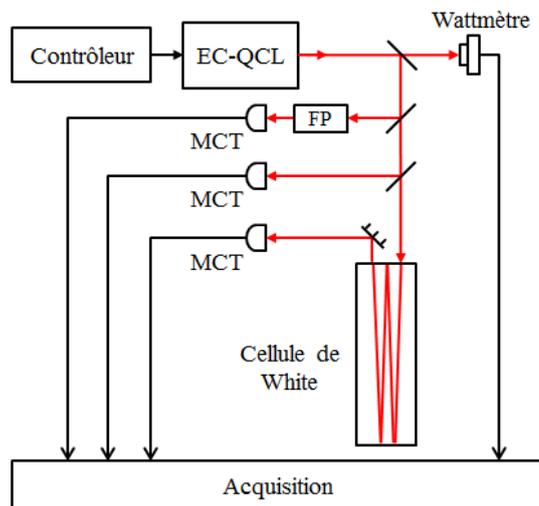


FIGURE II.1.4 – Spectromètre utilisé pour caractériser la source EC-QCL Daylight Solutions Inc. à  $10,5 \mu\text{m}$ .

Le pilotage de la source et l'acquisition des données est réalisée via deux programmes Labview développés par Julien Cousin. La Figure II.1.5 présente la face avant de l'un des programmes. Les graphes de la face avant représentent les signaux des différentes voies du spectromètre. On a, de haut en bas : la puissance, le signal de la voie Fabry-Perot, le signal de référence et le signal en sortie de la cellule de White. Le programme permet de définir les paramètres de fonctionnement, la gamme d'accord ou la longueur d'onde de fonctionnement, le nombre de cycles de mesure et le nombre d'itérations pour chaque cycle. Lorsqu'on effectue un balayage de la gamme d'accord du laser EC-QCL, on observe une variation d'intensité sur les signaux des détecteurs MCT (voir la courbe en rouge dans la Figure II.1.5). Cette oscillation peut être due soit aux déplacements du réseau pour accorder la longueur d'onde, soit à un phénomène d'interférence au niveau de la fenêtre de sortie de la source. Pour enlever cette oscillation lors du traitement des spectres enregistrés, on fait le rapport du signal transmis à travers la cellule remplie de gaz par celui avec la cellule vide.

Le spectromètre a été utilisé pour des mesures de stabilisation en puissance et en nombre d'onde. La stabilité et la répétabilité du laser EC-QCL concernant la puissance et la longueur d'onde émise ont été étudiées. La largeur spectrale de la raie laser a également été mesurée en utilisant le spectromètre.

### II.1.2.1 Stabilité de la source

La réalisation de mesures spectrométriques nécessite une bonne stabilité tant en puissance qu'en fréquence. C'est pourquoi le spectromètre a été utilisé pour étudier le comportement de la source à l'allumage et au cours du temps. Les mesures de puissance sont réalisées pour une longueur d'onde fixée à  $975\text{ cm}^{-1}$ .

Pour étudier le comportement de la source EC-QCL à l'allumage, la puissance est mesurée dès la mise en route du laser avec le wattmètre. Les mesures sont réalisées par cycles de 10 mn. Après chaque cycle, le laser est éteint pendant 5 mn pour laisser la température de la source se stabiliser après l'arrêt de la source. La Figure II.1.6a présente les résultats obtenus. Lorsque le laser est mis en route, la puissance augmente brusquement puis oscille légèrement avant de se stabiliser. Ce phénomène dure 150 s (Figure II.1.6a).

En même temps que les mesures de puissance, on a mesuré la température et le signal de la voie Fabry-Perot. Lors de l'établissement du courant dans la puce, la température de la puce passe brusquement de 18 à 21,9°C avant d'être ramenée à 18°C par le contrôleur (Figure II.1.6b). La Figure II.1.6c présente le signal à la sortie du Fabry-Perot enregistré

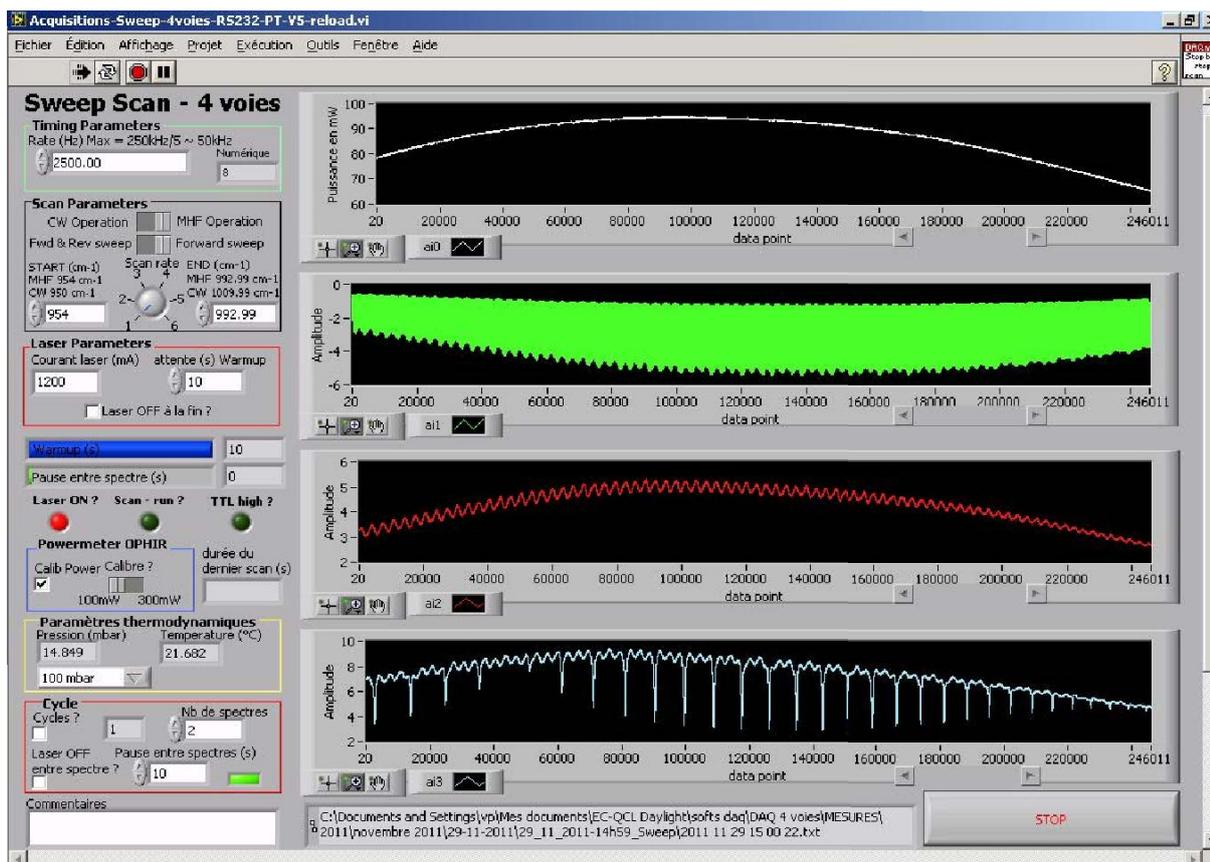
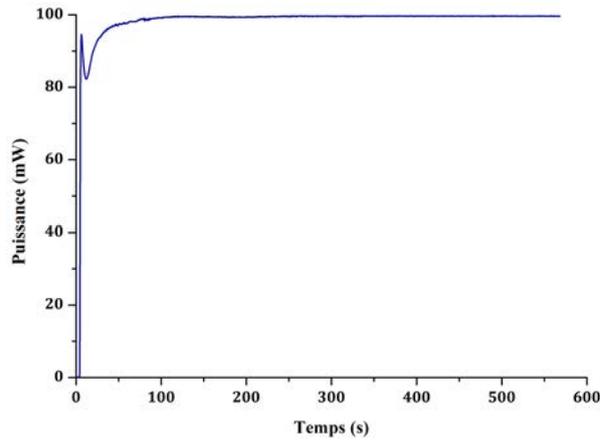
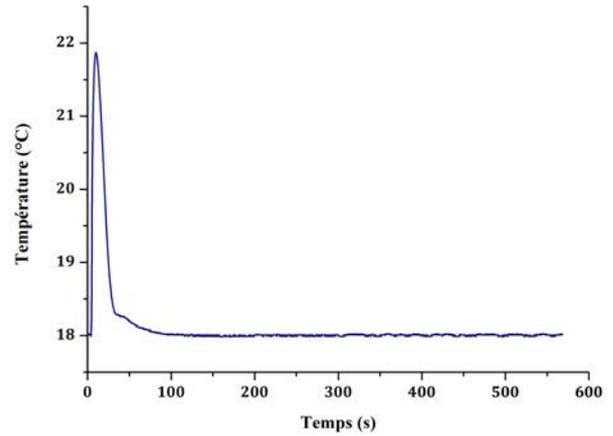


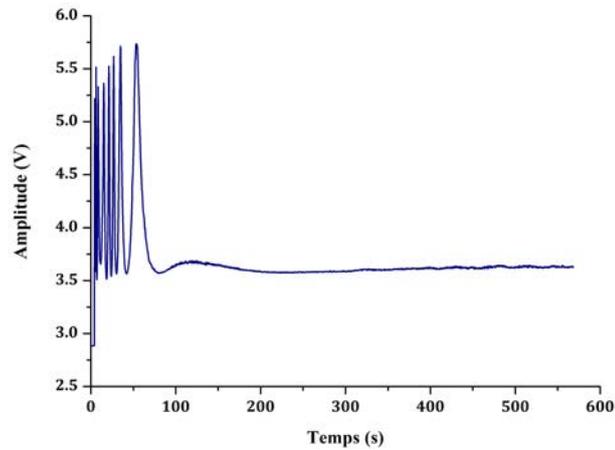
FIGURE II.1.5 – Face avant du programme Labview utilisé pour la caractérisation de la source EC-QCL Daylight Solutions Inc. avec un spectromètre d’absorption directe.



(a) Puissance de la source EC-QCL en fonction du temps.



(b) Température de la puce QCL de la source EC-QCL en fonction du temps.



(c) Signal Fabry-Perot en fonction du temps.

FIGURE II.1.6 – Variation de la puissance de la source EC-QCL, de la température de la puce et du signal de la voie Fabry-Perot en fonction du temps.

au cours du temps au démarrage du laser EC-QCL. On observe plusieurs franges très serrées au démarrage de la source. Puis les franges s'élargissent avant que le signal ne se stabilise. Il faut 150 s pour que le signal du Fabry-Perot soit stabilisé, ce qui correspond au temps nécessaire pour stabiliser la température et la puissance. On peut donc établir une corrélation entre la variation de température et l'instabilité de la longueur d'onde émise et de la puissance au démarrage de la source.

Pour étudier la stabilité en puissance de la source après le démarrage, la puissance émise a été mesurée en continu pendant 45 mn, la source émettant à  $975 \text{ cm}^{-1}$ . La variance d'Allan de la puissance déterminée par Clara Stoffler à partir des mesures est de 0,1 mW pour un temps d'acquisition de 1 s et de 0,002 mW pour un temps d'acquisition de 20 mn. Pour connaître la stabilité en puissance sur plusieurs jours, on a réalisé chaque jour une mesure de la puissance émise à la même longueur d'onde. On observe une variation sur 10 jours de l'ordre du milliwatt. La stabilité en puissance de la source EC-QCL est donc conforme aux caractéristiques indiquées par le constructeur.

La stabilité de la longueur d'onde au cours du temps a été déterminée à partir des variations du signal Fabry-Perot. Le tableau II.1.1 présente les résultats obtenus pour des nombres d'onde choisis au centre et aux extrémités de la gamme d'accord. La source est très stable au centre de la plage d'accord de la source, avec une variation de  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  sur 45 mn. En revanche, aux extrémités de la gamme des nombres d'onde disponibles, on observe une variation cent fois plus importante, sans doute liée au fait qu'il est plus difficile de compenser les pertes du système aux extrémités de la gamme d'accord à cause de la forme de la courbe de gain.

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Variation sur 45 mn
954	$0,03 \text{ cm}^{-1}$
975	$10^{-4} \text{ cm}^{-1}$
992	$0,05 \text{ cm}^{-1}$

TABLE II.1.1 – Stabilité en fréquence mesurée à longueur d'onde fixe pendant 45 mn [2].

### II.1.2.2 Largeur spectrale de la raie laser

Un paramètre important pour la réalisation de mesures spectrométriques est la largeur spectrale de l'émission de la source EC-QCL. En effet, pour pouvoir décrire précisément

la raie d'absorption d'un gaz, il faut que la largeur de raie du laser soit plus faible que celle de la molécule.

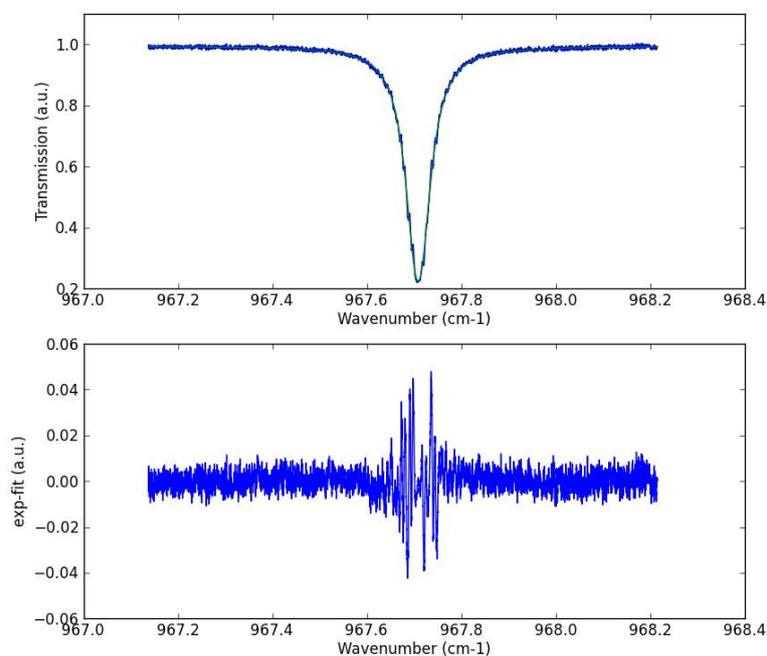
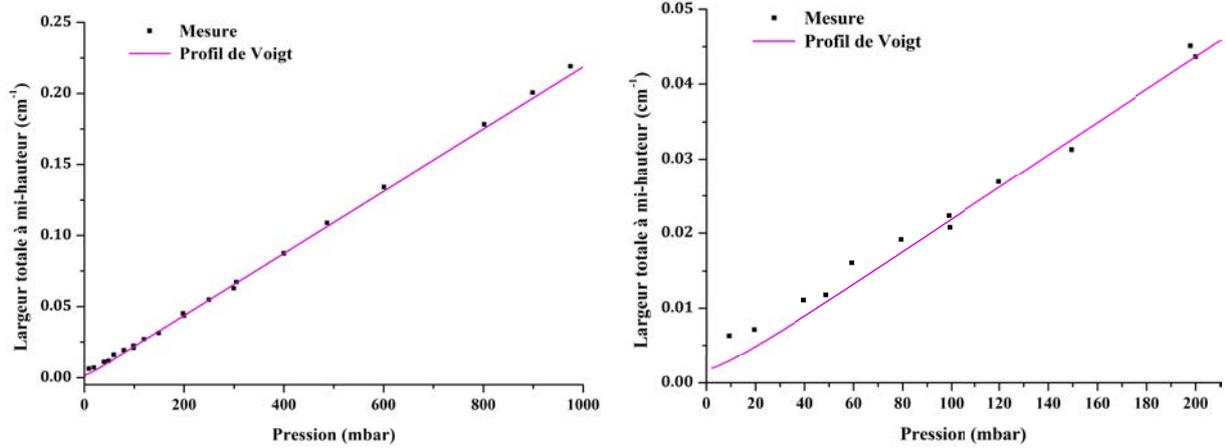


FIGURE II.1.7 – Exemple de spectre de la raie R(8) de la bande  $\nu_3 - \nu_1$  du  $\text{CO}_2$  ( $P = 200$  mbar) enregistré avec le spectromètre d'absorption directe (points bleus) et ajusté par un profil de Voigt (en vert) [2].

La largeur spectrale de la raie laser a été mesurée à partir de spectres de la raie R(8) de la bande  $\nu_3 - \nu_1$  de la bande du  $\text{CO}_2$  à  $10,5 \mu\text{m}$  réalisés avec des pressions décroissantes de  $\text{CO}_2$  pur dans la cellule de White. La longueur de parcours est de 12 m et la température à l'intérieur de la cellule est de  $20,8^\circ\text{C}$ . Les spectres expérimentaux sont obtenus par addition de 3 enregistrements réalisés en enregistrant 34 000 points par spectres avec un moyennage par point sur 0,02 ms. La largeur de la raie d'absorption balayée est alors déterminée pour chaque pression en ajustant un profil de Voigt au spectre expérimental. Les paramètres ajustés sont la largeur de la raie, via la pression et la température, et l'intensité de la raie. La Figure II.1.7 présente un exemple de spectre, enregistré avec une pression de 200 mbar, ajusté avec ce profil. On obtient un résidu en forme de M caractéristique du profil de Voigt. L'ajustement d'un profil de Voigt au spectres expérimentaux et la détermination de la largeur de la raie laser ont été réalisés par Clara Stoeffler.



(a) Largeur de la raie d'absorption du  $\text{CO}_2$  en fonction de la pression.

(b) Largeur de la raie d'absorption du  $\text{CO}_2$  pour des faibles pressions.

FIGURE II.1.8 – La largeur limite de la raie d'absorption du  $\text{CO}_2$  pour les basses pressions correspond à la largeur de la raie laser [2].

Les résultats obtenus concernant la largeur de la raie d'absorption du  $\text{CO}_2$  mesurée sont présentés dans la Figure II.1.8. Les résultats expérimentaux sont comparés à la largeur de la raie d'émission obtenue par simulation avec un profil de Voigt. La largeur représentée est la largeur totale de la raie à mi-hauteur. On observe une diminution de la largeur de la raie du  $\text{CO}_2$  avec la pression (Figure II.1.8a). Pour des pressions supérieures à 80 mbar, on observe un bon accord entre la largeur de raie déterminée à partir des mesures et celle donnée par le profil théorique. À faible pression, la largeur de la raie d'absorption atteint une valeur limite lorsqu'on diminue la pression de  $\text{CO}_2$  dans la cellule (Figure II.1.8b). Cette valeur limite doit être comparée à la largeur Doppler de la raie d'absorption qui a été déterminée comme étant de  $1,78 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . La largeur de raie minimale déterminée à partir des spectres est de  $6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Donc la largeur de la raie laser est non négligeable devant la largeur Doppler de la raie balayée. Dans le cas d'un ajustement avec un profil de Voigt, la relation entre la largeur  $\gamma_{\text{mesure}}$  déterminée à partir des spectres, la largeur Doppler de la raie d'absorption  $\gamma_D$  et la largeur de la raie laser  $\gamma_{\text{laser}}$  est :

$$\gamma_{\text{mesure}} = \sqrt{\gamma_D^2 + \gamma_{\text{laser}}^2} \quad (\text{II.1.1})$$

où les  $\gamma_i$  sont exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ . On peut donc déterminer la largeur spectrale du laser EC-QCL qui est de  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  soit  $\sim 170 \text{ MHz}$ . Cette valeur est environ quatre fois

plus importante que celle annoncée par le constructeur. Cependant, la raie d'émission du laser EC-QCL reste suffisamment étroite pour permettre d'effectuer des mesures à pression atmosphérique sur des molécules simples présentant des signatures fines dans l'infrarouge.

### II.1.2.3 Répétabilité en nombre d'onde

Pour pouvoir faire des mesures successives et additionner des spectres, il faut que la longueur d'onde émise soit toujours la même d'un balayage de la plage d'accord à l'autre.

La répétabilité en nombre d'onde a été mesurée en réalisant une série de spectres d'une raie d'absorption du dioxyde de carbone. Les mesures ont été effectuées sur la raie R(8) de la bande  $\nu_3 - \nu_1$  du  $\text{CO}_2$  située aux alentours de  $10,5 \mu\text{m}$ . La cellule de White a été remplie avec une pression  $P = 149.7 \text{ mbar}$  de  $\text{CO}_2$  à la température de la pièce ( $21,1^\circ\text{C}$ ). La longueur de parcours à l'intérieur de la cellule multipassage est de 12 m. Pour éviter un éventuel phénomène d'hystérésis, la mesure se fait toujours en accordant le laser dans le sens des nombres d'onde croissants et le laser est ramené au nombre d'onde initial après chaque balayage. Deux cents spectres ont été enregistrés en 45 mn.

Les spectres sont traités en ajustant un profil de Voigt aux mesures. Le nombre d'onde central de la raie est alors déterminé pour chaque spectre. Le traitement des spectres a été effectué par Clara Stoeffler. Le minimum de la variance d'Allan sur la position de la raie en nombre d'onde a été déterminé. Ce minimum est obtenu après une intégration sur 1000 s et vaut  $\sim 0,001 \text{ cm}^{-1}$  (voir Figure II.1.9). Le décalage en fréquence sur 45 mn est de  $0,001 \text{ cm}^{-1}$  soit 30 MHz. Ce résultat démontre une répétabilité en fréquence de la source EC-QCL suffisante pour la réalisation de mesures spectrométriques à pression atmosphérique.

### II.1.3 Conclusion

La source EC-QCL Daylight à  $10,5 \mu\text{m}$  mise en œuvre en mode de fonctionnement en continu avec un accord continu sans saut de mode émet sur  $39 \text{ cm}^{-1}$ . La source a été caractérisée avec un spectromètre d'absorption directe. La puissance émise est supérieure à 60 mW, avec un maximum de 100 mW à  $\sim 975 \text{ cm}^{-1}$ . La stabilité en puissance à longueur d'onde fixe est de 0,002 mW sur 20 mn. La largeur spectrale de la raie d'émission du laser EC-QCL a été estimée à  $0,006 \text{ cm}^{-1}$  (200 MHz). La répétabilité en nombre d'onde est de  $0,001 \text{ cm}^{-1}$  (30 MHz). Ces caractéristiques font de ce laser EC-QCL une source bien

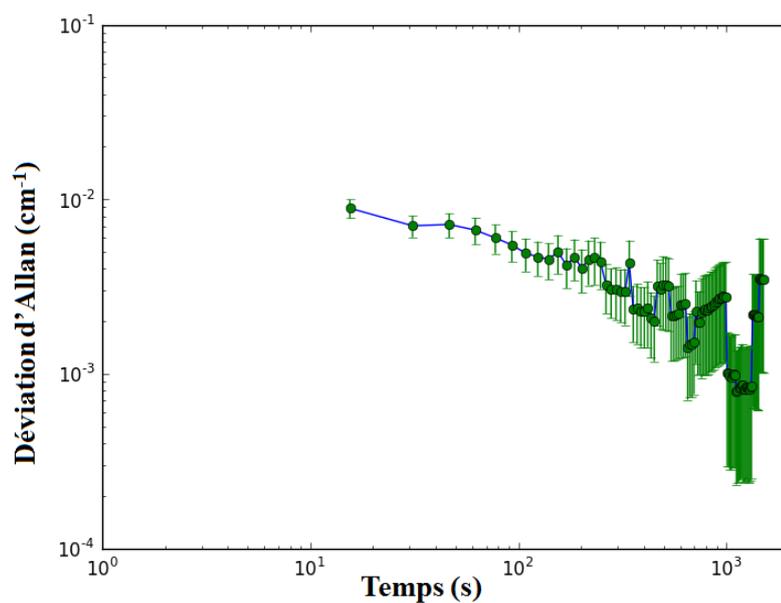


FIGURE II.1.9 – Variance d'Allan de la fréquence centrale de la raie R(8) de la bande  $\nu_3 - \nu_1$  du  $\text{CO}_2$  en fonction du temps d'intégration [2].

adaptée pour des mesures spectrométriques à pression atmosphérique. En particulier, la puissance délivrée par la source est intéressante pour des applications photoacoustiques. Les possibilités de la source EC-QCL pour la détection photoacoustique de gaz sur une grande gamme de nombres d'onde seront démontrées plus en détails dans le chapitre suivant.

## II.2. Association avec un spectromètre photoacoustique

La source EC-QCL Daylight Solutions Inc. à  $10,5\ \mu\text{m}$  a été combinée à un spectromètre photoacoustique pour mettre à profit la forte puissance qu'elle fournit. En effet la réponse d'un spectromètre photoacoustique est d'autant meilleure que la puissance de la source laser est importante. De plus ces sources ont déjà été utilisées pour des travaux de spectrométrie photoacoustique publiés récemment [87–89]. Le spectromètre a été utilisé pour réaliser des mesures sur l'air expiré et le butane.

### II.2.1 Spectromètre photoacoustique

#### II.2.1.1 Description du spectromètre

Le spectromètre photoacoustique mis en œuvre est basé sur un résonateur de Helmholtz différentiel qui a été développé au GSMA par Virginie Zéninari [57] (voir Figure II.2.1), et qui a été utilisé depuis lors pour des applications spectrométriques [20, 21, 59]. Ce résonateur est constitué de deux cylindres de 10 cm de long et 10 mm de diamètre reliés par deux capillaires de 10 cm de long et 4 mm de diamètre. Les extrémités de la cellule sont fermées par quatre fenêtres en  $\text{BaF}_2$ . La cellule est munie de microphones (Brüel & Kjør 4179) optimisés pour détecter des signaux à la fréquence de résonance du résonateur. La fréquence de résonance de la cellule photoacoustique est de 315 Hz.

La Figure II.2.2 est une représentation schématique du spectromètre photoacoustique associé à la source EC-QCL. Un seul des deux cylindres composant la cellule est éclairé avec le laser. Le faisceau laser incident est modulé en amplitude avec un modulateur mécanique (chopper Thorlabs MC1000). La modulation en amplitude du faisceau laser permet la relaxation des molécules pendant le temps où le faisceau est coupé, générant ainsi dans la cellule une onde acoustique à cette fréquence. La fréquence de modulation correspond à la fréquence de résonance de la cellule photoacoustique de façon à maximiser

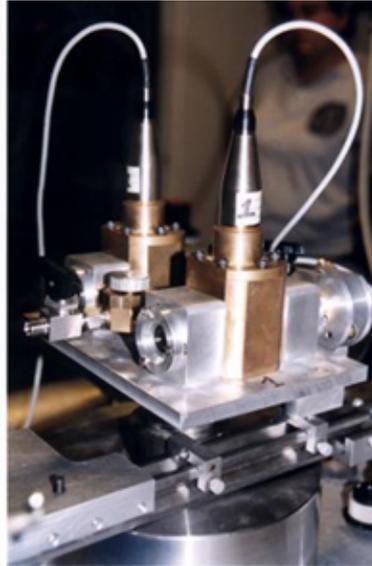


FIGURE II.2.1 – Résonateur de Helmholtz différentiel utilisé pour la réalisation d'un spectromètre photoacoustique avec la source EC-QCL Daylight Solutions Inc.

le signal mesuré par les microphones. De plus, une détection synchrone (EG & G, modèle 5301) permet d'extraire le signal à 315 Hz sur chaque microphone pour augmenter le rapport signal à bruit lors des mesures. Le signal enregistré est la différence des signaux mesurés par les deux microphones. En effet, la cellule photoacoustique étant un résonateur de Helmholtz, l'onde acoustique dans l'un des cylindres de la cellule est en opposition de phase avec l'onde acoustique dans l'autre cylindre. De ce fait, la tension  $U_1$  mesurée par le microphone dans le premier cylindre est en opposition de phase avec le signal  $U_2$  mesuré dans l'autre cylindre. En utilisant la différence  $U_1 - U_2$ , le signal photoacoustique est multiplié par deux.

Pour une excitation laser à la fréquence de résonance du résonateur photoacoustique, le produit de la réponse de la cellule ( $R_c$ ) par la réponse des microphones ( $R_m$ ) vaut :

$$R_c \cdot R_m = 700 \text{ V W}^{-1} \text{ cm} [20, 90].$$

Le spectromètre comprend également un wattmètre placé en sortie de la cellule photoacoustique pour mesurer la puissance laser transmise.

Le contrôle de la source et l'acquisition des spectres sont réalisés avec le programme Labview présenté au II.1.2. L'acquisition des signaux mesurés par les microphones et de la puissance reçue par le wattmètre est réalisée via une carte d'acquisition National Instruments (NI USB 6251, 16 bits, 1,25 MS/s).

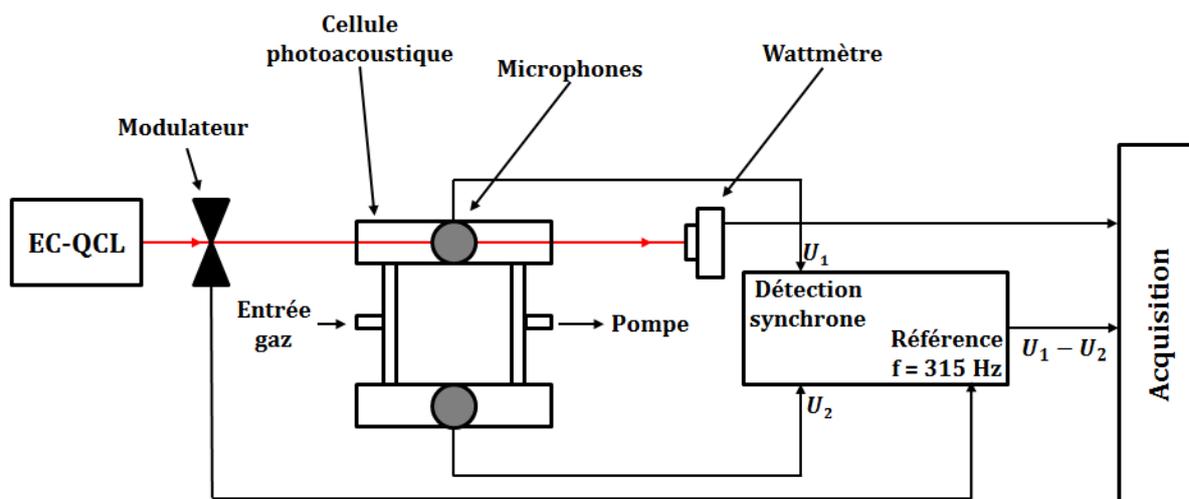
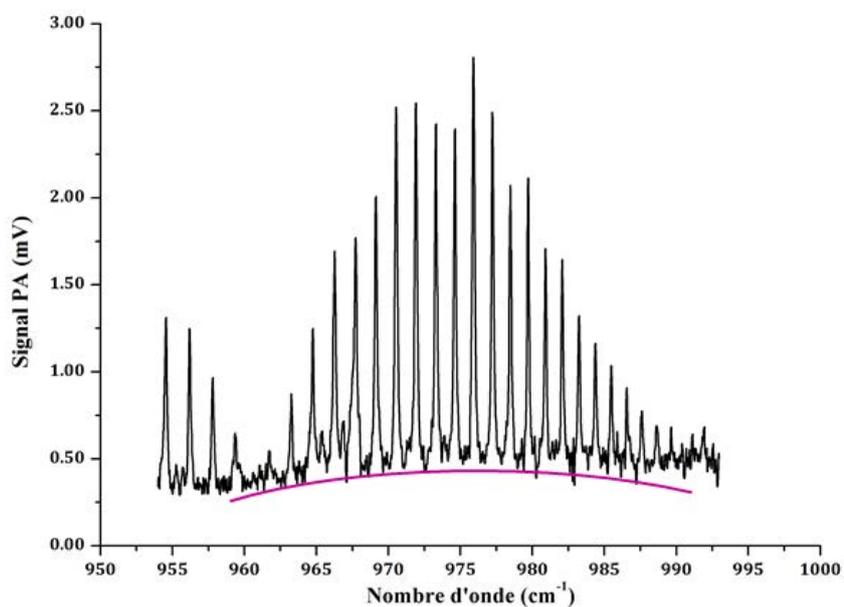


FIGURE II.2.2 – Schéma du spectromètre photoacoustique mis en œuvre avec la source EC-QCL Daylighth à  $10,5 \mu\text{m}$

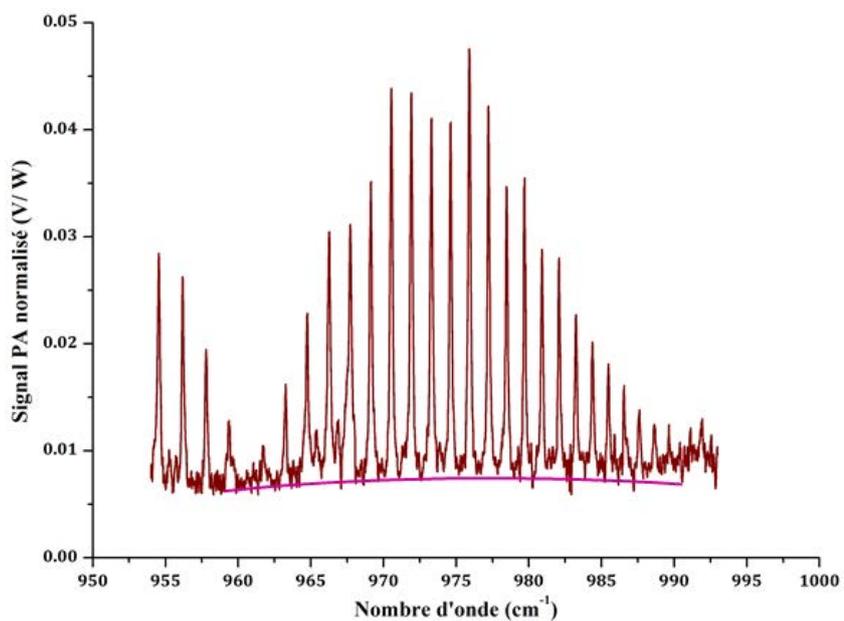
### II.2.1.2 Traitement des données

Du fait de la forme en cloche de la courbe de puissance de la source EC-QCL (voir Figure II.1.2), le signal photoacoustique enregistré par les microphones présente un fond avec la même forme. Ce fond déformant les spectres est éliminé en divisant le signal photoacoustique (PA) par la puissance mesurée par le wattmètre. L'intensité des spectres est alors exprimée en  $\text{V/W}$ .

La Figure II.2.3 permet une comparaison entre le signal photoacoustique brut et le spectre obtenu après division du signal photoacoustique par la puissance mesurée par le wattmètre. L'enregistrement a été réalisé sur de l'air expiré, en accordant la longueur d'onde de façon continue sur la plage  $954 - 993 \text{ cm}^{-1}$ , en mode d'accord sans saut de mode (MHF). La cellule a été remplie en soufflant dans le tuyau d'entrée d'air. Le spectre a été enregistré à un taux d'acquisition de  $4 \text{ kHz}$  avec une constante de temps de  $10 \text{ ms}$ , un gain de  $40 \text{ dB}$  et un calibre de  $1 \text{ mV}$  pour les paramètres de la détection synchrone. Le premier spectre se détache sur un fond bombé (Figure II.2.3a) qui est absent du second spectre (Figure II.2.3b). On peut remarquer qu'il y a une absorption résiduelle due aux fenêtres en  $\text{BaF}_2$ . En effet, à la traversée du faisceau laser, les fenêtres s'échauffent à la fréquence de modulation du laser, générant ainsi du signal photoacoustique de fond.



(a) Signal photoacoustique brut



(b) Signal photoacoustique normalisé par la puissance

FIGURE II.2.3 – Comparaison d'un spectre brut et d'un spectre après division par la puissance transmise.

## II.2.2 Mesure du dioxyde de carbone dans l'air expiré

Le spectromètre PA combiné à la source EC-QCL (spectromètre PA EC-QCL) a été employé pour la mesure du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) dans l'air expiré, dans lequel le taux de  $\text{CO}_2$  est de l'ordre de 4% [91, 92]. Ce taux varie d'une personne à l'autre en fonction de la santé, du fait que la personne fume ou non, du lieu où elle se trouve (confiné ou non) [34, 93]. La large gamme de nombre d'onde disponible avec le laser EC-QCL permet d'effectuer des mesures sur l'ensemble de la branche R du  $\text{CO}_2$  présente autour de  $10 \mu\text{m}$ .

### II.2.2.1 Mise en œuvre

Les mesures ont été réalisées en accordant la source en mode MHF sur la plage  $954 - 993 \text{ cm}^{-1}$ . La longueur d'onde est tout d'abord accordée par pas de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  puis continûment.

La Figure II.2.4 présente les résultats obtenus avec les deux méthodes. Le spectre par pas de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  a été enregistré avec 1 s de pause entre deux points. La détection synchrone est paramétrée avec une constante de temps de 0,1 s, un gain de 20 dB et un calibre de 1 mV. Pour le spectre continu, enregistré avec un taux d'acquisition de 4 kHz, la constante de temps de la détection synchrone a été ramenée à 10 ms. Les spectres présentés sont bruts.

Les deux méthodes sont en bon accord en ce qui concerne le nombre d'onde émis. Cependant, on peut remarquer que les raies d'absorption sont plus intenses sur le spectre réalisé avec un accord continu par rapport à celui réalisé par pas. L'échantillonnage du spectre continu étant beaucoup plus important (50 fois plus élevé) que l'échantillonnage du spectre par pas, il est plus que probable que ce soit l'origine de la différence d'intensité des raies entre les deux spectres. En effet, un taux d'acquisition plus élevé permet de mieux décrire les raies d'absorption fines du  $\text{CO}_2$ . Il est donc préférable d'utiliser l'accord continu de la longueur d'onde pour faire des mesures sur des molécules simples.

### II.2.2.2 Détermination du taux de dioxyde de carbone dans l'air expiré

J'ai comparé un spectre enregistré avec le spectromètre PA EC-QCL à un spectre synthétique afin de déterminer le taux de  $\text{CO}_2$  dans l'échantillon d'air soufflé dans la

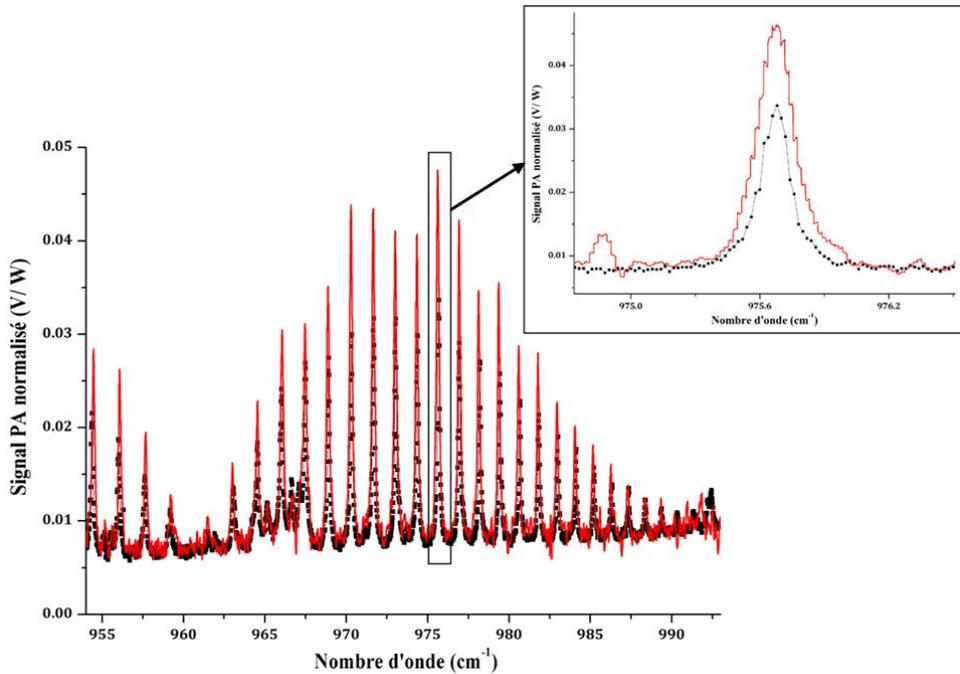


FIGURE II.2.4 – Spectres PA normalisés obtenus pour le  $\text{CO}_2$  dans l'air expiré en accordant la source EC-QCL par pas de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$  (noir) et continûment (rouge)

cellule.

Un spectre photoacoustique du  $\text{CO}_2$  expiré a été réalisé en accordant continûment la longueur d'onde. Le taux d'acquisition du spectre expérimental est de 4 kHz, la constante de temps de la détection synchrone est fixée à 10 ms, le gain à 40 dB et le calibre utilisé est 1 mV. Le spectre obtenu est normalisé en divisant le signal photoacoustique par la puissance transmise. Le spectre normalisé par la puissance est présenté Figure II.2.5a. Ce spectre est comparé aux spectres synthétiques présentés Figure II.2.5b. Le premier spectre est celui du  $\text{CO}_2$  (en noir), le second est celui de l'eau (en bleu). Ces spectres ont été calculés à partir de la base HITRAN 2008 [54], en considérant un parcours de 10 cm, à 296 K et à la pression atmosphérique, en choisissant les concentrations de manière à retrouver les intensités du spectre expérimental.

On retrouve dans chaque graphe l'allure générale du spectre de  $\text{CO}_2$ . Le spectre expérimental présente une absorption particulièrement importante à  $976 \text{ cm}^{-1}$  que l'on peut relier à la raie d'eau la plus intense qui se trouve à la même longueur d'onde qu'une raie du  $\text{CO}_2$  sur le spectre synthétique. On retrouve également sur le spectre expérimental les absorptions d'eau à  $955,2 \text{ cm}^{-1}$ ,  $955,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $967 \text{ cm}^{-1}$  et  $974 \text{ cm}^{-1}$ . On remarque ce-

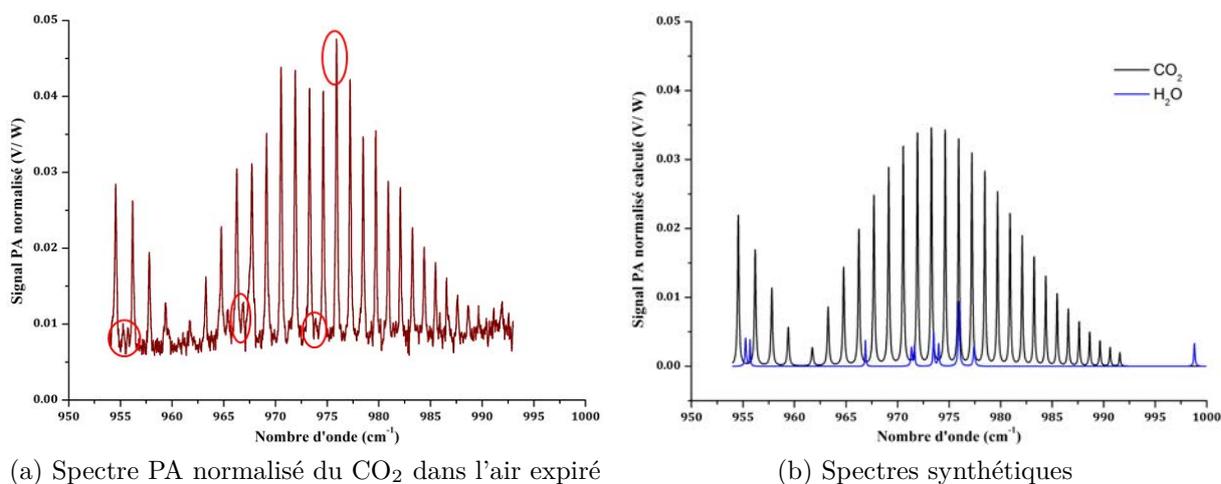


FIGURE II.2.5 – Comparaison d'un spectre expérimental du  $\text{CO}_2$  dans l'air expiré avec les spectres synthétiques du  $\text{CO}_2$  et de l'eau calculés à partir de la base HITRAN 2008. Les raies d'eau sont signalées par des cercles rouges sur le spectre expérimental.

pendant que l'absorption due aux fenêtres de la cellule ajoute une composante continue au spectre expérimental qui est décalé de  $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ V W}^{-1}$  par rapport au spectre synthétique. Enfin, le spectre photoacoustique expérimental n'est pas aussi régulier que le spectre synthétique du  $\text{CO}_2$ .

Certaines raies du spectre expérimental sont plus intenses qu'elles ne le devraient d'après le calcul. Cela peut s'expliquer par la présence de raies d'éthylène dans cette zone spectrale. La position de ces raies dans la base HITRAN ne coïncide pas exactement avec celle du spectre expérimental mais ces absorptions ne sont pas bien connues dans la base de données, ce qui peut expliquer la différence. La présence d'éthylène dans l'échantillon à hauteur de 0,5 ppm pourrait introduire les différences d'intensité observées. Une telle concentration d'éthylène dans l'air ambiant, et donc dans l'air expiré, est tout à fait réaliste.

Si on utilise la réponse du résonateur photoacoustique ( $700 \text{ V W}^{-1} \text{ cm}$ ) et les coefficients d'absorption déterminés à partir des paramètres de la base HITRAN 2008, il faut considérer des concentrations de 2% de  $\text{CO}_2$  et 1,8% d'eau dans l'air expiré pour reproduire le spectre photoacoustique expérimental. Ces valeurs sont proches de celles données par la littérature [34, 91, 92]. Ces résultats montrent que le spectromètre PA EC-QCL est bien adapté pour l'étude de mélanges connus de molécules simples. L'utilisation de ce spectromètre pour des mesures sur des molécules complexes sera démontrée dans la suite.

### II.2.3 Spectres de molécules complexes

Nous avons voulu utiliser le spectromètre PA EC-QCL pour enregistrer des spectres de molécules complexes. Il a donc fallu dans un premier temps rechercher dans les bases de données les molécules susceptibles d'absorber dans la gamme d'émission de la source EC-QCL à  $10,5 \mu\text{m}$ . Le choix a ensuite été fait suivant la facilité d'accès de l'espèce gazeuse. Nous nous sommes intéressés au butane, qui se trouve dans la plupart des briquets. Puis le spectre du mélange contenu dans une cartouche pour réchaud à gaz a été enregistré.

#### II.2.3.1 Mesures sur le butane

Le mélange qui sert de carburant dans un briquet n'est pas très bien connu hormis le fait qu'il contient principalement du butane. C'est ce mélange qui a été mesuré avec le spectromètre PA EC-QCL.

Pour remplir la cellule, l'ouverture du briquet est connectée à l'entrée de gaz puis la valve du briquet permettant l'échappement du gaz est ouverte pendant que la cellule est pompée. De cette façon, le gaz est entraîné à l'intérieur de la cellule. Ensuite, la vanne entre la cellule et la pompe est fermée de même que la vanne d'entrée de la cellule. La jonction entre le briquet et l'entrée de gaz de la cellule n'est pas étanche, ce qui fait que l'échantillon mesuré contient également de l'air ambiant.

Le butane présente une absorption large aux alentours de  $10,5 \mu\text{m}$ . En l'absence de structure fine, il n'est pas nécessaire d'accorder continûment la source EC-QCL. Le spectre a donc été réalisé en accordant le laser par pas de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ . Le temps de pause entre deux points est de 0,1 s. La constante de temps de la détection synchrone est fixée à 10 ms, le gain à 20 dB et le calibre est de 1 mV. Le spectre a été enregistré sans accumulation.

La Figure II.2.6 présente le spectre enregistré avec le spectromètre PA après division par la puissance transmise. Ce spectre a été comparé aux spectres de la base de données du PNNL [94, 95]. En particulier, j'ai effectué une comparaison avec le spectre du butane. L'absorbance du butane déterminée par le PNNL est présentée en encart de la Figure II.2.6. Les deux spectres présentent la même allure générale avec un pic à  $956 \text{ cm}^{-1}$  et une bosse à  $965 \text{ cm}^{-1}$ . Les deux spectres présentent le même type de décroissance à partir de  $980 \text{ cm}^{-1}$ . La comparaison des deux spectres permet d'identifier le gaz issu du briquet comme étant du butane.

Une fois l'identification du gaz réalisée, il est possible de déterminer la concentration en butane dans la cellule photoacoustique à partir de la réponse du résonateur et de

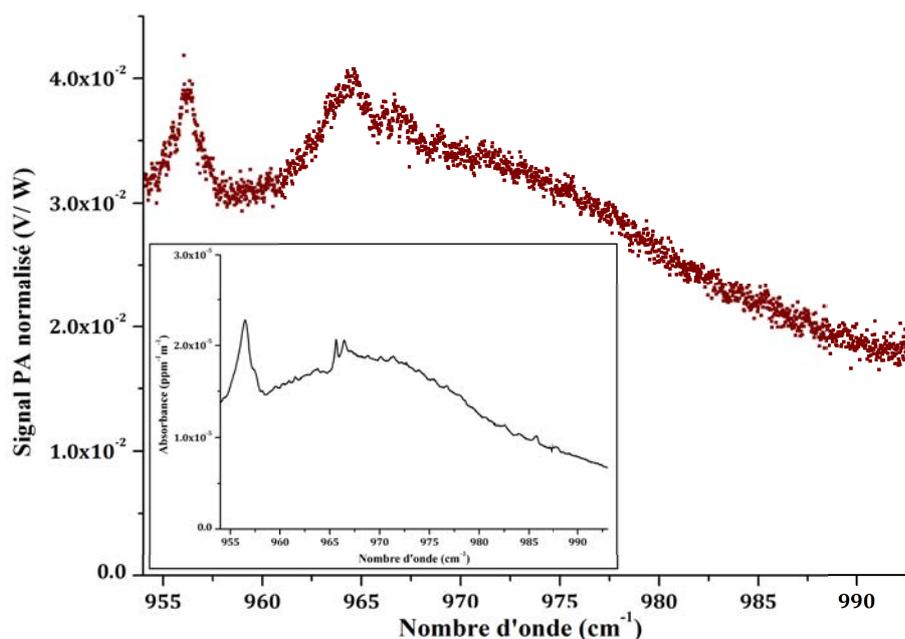


FIGURE II.2.6 – Spectre normalisé du butane contenu dans un briquet enregistré avec le spectromètre PA EC-QCL. En encart : coefficients d'absorption du butane d'après la base de données du PNNL.

l'absorbance trouvée dans la base de données du PNNL. Le signal photoacoustique étant directement proportionnel à l'absorption par le gaz, il n'est pas nécessaire de considérer tout le spectre pour déterminer la concentration du gaz : un seul point suffit. Si on considère le spectre expérimental, le signal PA normalisé par la puissance est maximum à  $956 \text{ cm}^{-1}$  et vaut  $0,04 \text{ V/W}$ . Le coefficient d'absorption correspondant peut alors être calculé en divisant le signal PA normalisé par la réponse du résonateur ( $700 \text{ V W}^{-1} \text{ cm}$ ). On obtient un coefficient d'absorption de  $5,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ . L'absorbance maximale à  $956 \text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du PNNL est de  $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ . Le rapport du coefficient d'absorption calculé à partir du spectre expérimental à l'absorbance maximale du spectre du PNNL conduit à la concentration du butane dans l'échantillon, soit  $253 \text{ ppm}$ .

La relation entre l'absorption et le signal photoacoustique étant linéaire, on peut facilement déduire la sensibilité du spectromètre PA EC-QCL. Le minimum de détection de la détection synchrone est  $2 \mu\text{V}$ . Le laser EC-QCL fournissant une puissance lumineuse de  $100 \text{ mW}$ , le signal PA normalisé correspondant est  $2 \cdot 10^{-5} \text{ V/W}$ . La limite de détection pour le butane du spectromètre photoacoustique est donc de  $\sim 0,1 \text{ ppm}$ .

### II.2.3.2 Spectre d'un mélange gazeux

J'ai enfin utilisé le spectromètre photoacoustique pour enregistrer le spectre d'un mélange gazeux inconnu contenu dans une cartouche pour réchaud à gaz. La cellule a été remplie de la même manière que dans le cas du butane. Le spectre a été enregistré par pas de  $0,02\text{ cm}^{-1}$  avec un temps de pause entre deux points de 100 ms. Les paramètres de la détection synchrone sont les mêmes que pour le butane excepté le calibre, fixé à 100 mV.

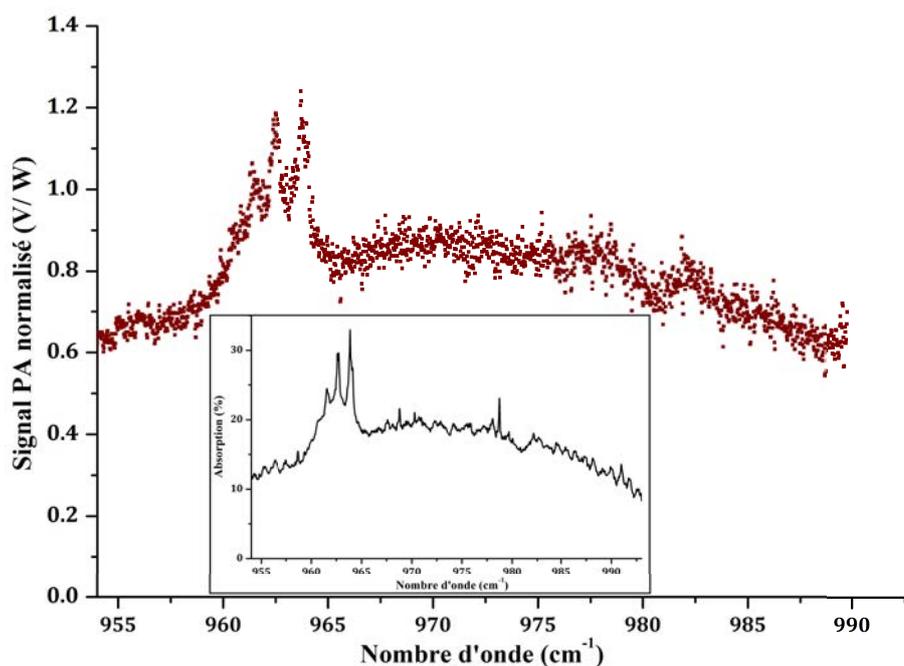


FIGURE II.2.7 – Spectre normalisé du mélange gazeux contenu dans une cartouche pour réchaud à gaz. En encart : Spectre du même mélange réalisé avec le spectromètre FTIR JASCO.

Le spectre photoacoustique normalisé a été comparé au spectre du même mélange réalisé avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) JASCO (FT-IR-3600, résolution :  $0,07\text{ cm}^{-1}$ ). On observe un bon accord entre les deux spectres, qui ont la même allure générale. Chacun des enregistrements présente une bosse avec un groupe de trois pics vers  $962,5\text{ cm}^{-1}$ , et un creux à  $980\text{ cm}^{-1}$ . Il est donc possible de recourir au spectromètre PA EC-QCL pour caractériser une molécule dont le spectre n'est pas connu. Cependant, il n'a pas été possible d'identifier les espèces chimiques présentes dans l'échantillon gazeux en comparant le spectre aux données du PNNL. Pour parvenir à une détermination du mélange, il faudrait se tourner vers les techniques chromatographiques.

## II.2.4 Conclusion

Le spectromètre photoacoustique réalisé en combinant la source EC-QCL de Daylight Solutions Inc. au résonateur de Helmholtz différentiel du laboratoire peut donc aussi bien servir à la mesure de concentration de molécules simples ou composées qu'à la caractérisation de molécules complexes. La large gamme de nombres d'onde couverte avec la source EC-QCL a permis des enregistrements sur toute la branche R du CO<sub>2</sub> située aux environs de 10,5  $\mu m$ . La mesure du CO<sub>2</sub> expiré a été réalisée. Des mesures sur du butane ont également montré le potentiel des sources EC-QCL pour la détection de molécules complexes.



## II.3. Conclusion

J'ai participé à la caractérisation d'une source EC-QCL commerciale de Daylight Solutions Inc. émettant autour de  $10,5 \mu\text{m}$ . Cette source fournit une puissance de 100 mW à  $18^\circ\text{C}$  et avec une alimentation de 1200 mA. La source offre notamment un mode de fonctionnement en continu, avec un accord continu sans saut de mode sur  $39 \text{ cm}^{-1}$ . La caractérisation de ce laser avec un spectromètre d'absorption directe nous a permis d'étudier la stabilité de la source en puissance et en fréquence et de déterminer la largeur de sa raie d'émission. Ainsi, j'ai pu combiner le laser EC-QCL à  $10,5 \mu\text{m}$  avec un spectromètre photoacoustique pour des mesures sur le  $\text{CO}_2$  expiré et sur le butane. Ces travaux ont fait l'objet d'une publication [96].

Cette source offre de bonnes performances pour des applications spectrométriques. L'accord large permet de réaliser des mesures de molécules complexes qui présentent des absorptions larges sans signature fine dans l'infrarouge. La largeur de raie laser ( $0,006 \text{ cm}^{-1}$ ) est assez fine pour permettre également de décrire les raies d'absorption de molécules simples à la pression atmosphérique. La puissance délivrée par le laser en fait une source idéale pour la spectrométrie photoacoustique.

Cependant, le coût de ce type de laser est assez élevé. En effet, la source EC-QCL à  $10,5 \mu\text{m}$  a coûté 60 000 €. Il reste donc impossible à ce jour d'imaginer faire des travaux spectrométriques *in situ* en achetant des sources 60 000 € pour  $40 \text{ cm}^{-1}$ . C'est pourquoi, dans ce travail de thèse, nous avons travaillé au développement de sources EC-QCL. En plus des considérations financières, la réalisation en laboratoire permet également de maîtriser totalement la conception de la source et donc de l'adapter aux molécules que l'on souhaite détecter.



## Troisième partie

Développement de sources EC-QCL  
largement accordables par rotation  
du réseau



Les travaux présentés dans cette partie ont été développés en partenariat avec le III-V Lab d'Alcatel-Thalès dans le cadre du REI *SELECTIF* n° #2009.34.0040 financé par la Direction Générale de l'Armement et dans le cadre du projet européen *Eureka/Euripides AcousticNose*. Ces projets avaient pour but le développement de sources largement accordables en cavité étendue, puisque ce type de montage permet un accord sur la courbe de gain de la puce QCL utilisée.

Les projets prévoyaient la réalisation de deux sources : une à  $4,5 \mu\text{m}$  et une à  $7,5 \mu\text{m}$ . La première source est une source-test qui a permis de mettre en place le système de cavité étendue et de comprendre les enjeux expérimentaux. La deuxième source, prévue pour être réalisée avec une puce à gain large ( $> 400 \text{ cm}^{-1}$ ), est à la longueur d'onde cible du REI *SELECTIF*. Cette longueur d'onde a été choisie parce que de nombreuses espèces d'intérêt atmosphérique absorbent dans cette zone spectrale : CO, N<sub>2</sub>O, ... De plus, le projet *SELECTIF* visait à démontrer la détection de l'acétone, molécule complexe qui absorbe également autour de  $7,5 \mu\text{m}$ . L'acétone a été choisie parce que c'est un précurseur d'explosifs tels que le trinitrotoluène (TNT).

Pour commencer, j'ai effectué une étude théorique pour déterminer les paramètres importants et modéliser les systèmes expérimentaux. Puis j'ai réalisé une première source avec une puce à gain standard émettant à  $4,5 \mu\text{m}$ . Enfin, j'ai développé une source basée sur une puce qui émet à  $7,5 \mu\text{m}$ . Ce deuxième laser a été utilisé pour enregistrer les spectres de l'acétone et du trichlorure de phosphore.

Au départ, le premier montage a été réalisé sur une simple « breadboard » posée sur une table. Par la suite, une table optique a été achetée afin de travailler sur un support moins sensible aux vibrations. Une structure avec un toit en plexiglas a été également réalisée au-dessus de la table optique pour isoler le montage de la soufflerie de la climatisation. La structure a été conçue par Frédéric Polak et Raphaël Vallon de façon à pouvoir l'utiliser pour poser des instruments (oscilloscope, générateur de courant...).



## III.1. Étude théorique

### III.1.1 Modélisation

Différents modèles ont été développés pour étudier le comportement des sources laser en cavité étendue [3, 97–99]. Ces modèles ont en commun de considérer un système de cavités couplées. La puce Fabry-Pérot qui constitue la première cavité est couplée à la cavité externe au moyen d'un antireflet déposé sur la face avant de la puce.

Les modèles proposés par C. Voumard *et al.* [97] et par A. Olson et C. Tang [98] ont été développés pour les diodes laser à semi-conducteurs en cavité étendue. Dans les deux cas, la cavité externe est fermée par un miroir, plan ou sphérique. Le modèle de C. Voumard *et al.* explique les caractéristiques spectrales d'un système composé d'une diode laser multimode couplée à une cavité externe courte en l'assimilant à un « amplificateur résonnant », qui module l'intensité des pics émis. Le modèle de A. Olson et C. Tang décrit des systèmes avec une cavité externe longue (typiquement 58 cm) dans l'état stationnaire. Ce modèle prend en compte la rétroaction depuis le miroir externe dans le calcul du champ électrique total dans le système pour expliquer le comportement spectral de ces sources. Ces deux modèles permettent d'appréhender les phénomènes mis en jeu. Cependant, ils ne permettent pas de modéliser correctement les systèmes EC-QCL tels qu'on veut les mettre en œuvre puisque les systèmes modélisés ne comportent pas d'élément sélectif en longueur d'onde.

Les modèles développés par M. Houssin *et al.* [99] et Q.K. Yang *et al.* [3] décrivent tous les deux le comportement d'un système laser en cavité étendue fermée par un réseau de diffraction. La rétroaction prise en compte depuis le réseau est dépendante de la longueur d'onde. Cependant, le modèle de M. Houssin *et al.* est basé sur l'utilisation de diodes laser comme milieu amplificateur alors que le modèle de Q.K. Yang *et al.* décrit la mise en cavité étendue de laser à cascade quantique (QCL). Ce dernier modèle est plus complet : il décrit mieux la réponse du réseau, en prenant en compte les paramètres du faisceau QCL (profil de champ lointain) et le couplage entre les deux cavités à travers la lentille,

et tient compte des paramètres de la puce QCL, notamment du profil spectral du gain.

### III.1.1.1 Formalisme

J'ai modélisé le comportement d'un système EC-QCL sous Matlab en utilisant le modèle proposé par Yang *et al* in [3] afin de déterminer quels sont les paramètres critiques pour obtenir un accord large en nombre d'onde.

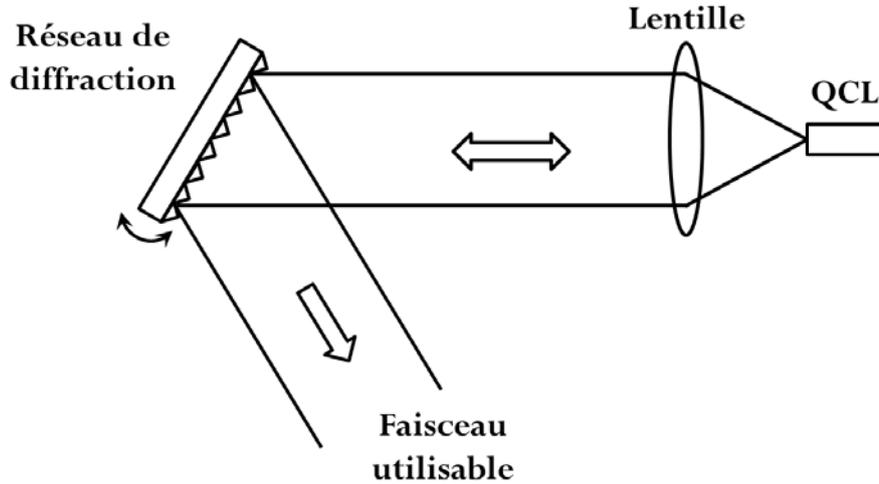


FIGURE III.1.1 – Schéma d'un laser EC-QCL en configuration Littrow.

Le système EC-QCL considéré est monté en configuration Littrow (voir Figure III.1.1). Cette configuration présente l'avantage de ne comporter que peu d'éléments optiques, ce qui facilite l'alignement et la modélisation du système. Le système comprend une puce QCL Fabry-Perot (FP QCL), une lentille de collimation et un réseau de diffraction qui constitue l'élément sélectif en longueur d'onde. La puce FP QCL de longueur  $l_d$ , d'indice  $n_d$ , est munie d'un traitement haute-réflexion sur la face arrière et d'un antireflet sur la face avant. Les coefficients de réflexion en intensité sont notés respectivement  $R_1$  pour la face arrière de la puce,  $R_2$  pour la face avant et  $R_3$  pour le réseau de diffraction. La cavité externe de longueur  $l_e$  est délimitée par la face avant de la puce FP QCL et le réseau de diffraction.

Le coefficient de réflexion en amplitude au niveau du réseau  $r_3$  dépend de la longueur d'onde suivant :

$$r_3(\theta_G, \lambda) = \gamma T_L \sqrt{R_3} \exp \left[ -\frac{f^2 (\lambda - \lambda_G)^2}{2W_0^2 d^2 \cos^2(\theta_G)} \right] \quad \text{Avec : } W_0 \approx 0.187\lambda \cot(\theta_{1/2}) \quad (\text{III.1.1})$$

Où :

- $\gamma$  : coefficient de couplage entre la puce FP QCL et la cavité externe
- $T_L$  : coefficient de transmission en intensité de la lentille
- $f$  : focale de la lentille de collimation en m
- $\lambda$  : longueur d'onde du mode laser en m
- $\lambda_G$  : longueur d'onde sélectionnée par le réseau en m
- $W_0$  : waist du faisceau en m
- $d$  : période du réseau en m
- $\theta_G$  : angle du réseau en degrés
- $\theta_{1/2}$  : demi-largeur à mi-hauteur du profil de champ lointain en degrés

Le coefficient de réflexion en amplitude  $r_3$  est représenté en fonction du nombre d'onde dans la Figure III.1.2.

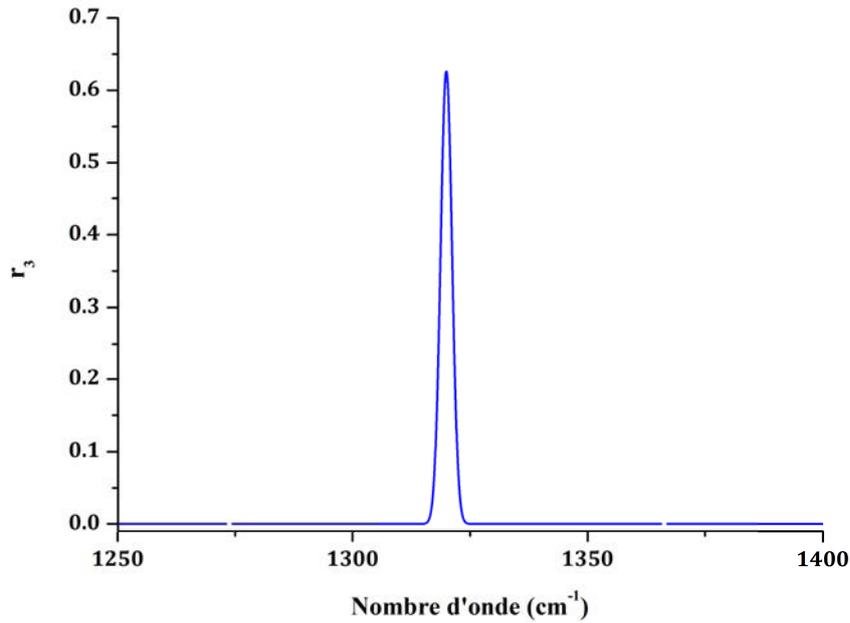


FIGURE III.1.2 – Coefficient de réflexion en amplitude  $r_3$  en fonction du nombre d'onde.

Si on considère un système laser simple, avec un milieu amplificateur à l'intérieur d'une cavité résonnante, le mode émis doit vérifier deux conditions : la première concerne la phase du mode et la deuxième le gain pour ce mode. La condition de phase découle du fait que lors des multiples aller-retours dans la cavité, il se produit des interférences. Le mode émis doit subir des interférences constructives. Les photons sortant doivent être en

phase après un aller-retour dans la cavité résonnante. On doit donc avoir :

$$4\pi n l \sigma = 2k\pi \text{ avec } k \in \mathbb{N} \quad (\text{III.1.2})$$

La condition de gain s'écrit :

$$r_1 r_2 \exp[(g - a_w)l + i 4\pi \sigma n l] = 1 \quad (\text{III.1.3})$$

où les  $r_i$  sont les coefficients de réflexion en amplitude définis par  $r_i^2 = R_i$ ,  $g$  le gain du mode en m,  $\alpha$  représente les pertes intracavité en  $m^{-1}$ ,  $\sigma$  est le nombre d'onde en  $m^{-1}$ ,  $n$  l'indice du milieu amplificateur et  $l$  la longueur de la cavité en m.

Dans le cas d'un système en cavité étendue, pour prendre en compte la rétroaction depuis le réseau, on introduit un coefficient de réflexion effectif :

$$r_2^{eff} = \frac{r_2 + r_3(\theta_G, \lambda) \exp(i 4\pi \sigma l_e)}{1 + r_2 r_3(\theta_G, \lambda) \exp(i 4\pi \sigma l_e)} \quad (\text{III.1.4})$$

où  $\sigma$  est la nombre d'onde du mode laser en  $m^{-1}$  et  $l_e$  la longueur de la cavité externe en m. Le coefficient de réflexion effectif est représenté en fonction du nombre d'onde dans la Figure III.1.3. La condition de gain donnée en (III.1.3) s'écrit alors :

$$r_1 r_2^{eff} \exp[(g - a_w)l_d + i 4\pi \sigma n_d l_d] = 1 \quad (\text{III.1.5})$$

$\alpha_w$  désignant les pertes dans le guide d'onde de la puce en  $m^{-1}$ .

L'équation (III.1.5) suppose de connaître précisément le profil spectral du gain de la puce FP QCL pour déterminer si le mode à la longueur d'onde  $\lambda$  vérifie la condition de gain. Or ce ne sera pas toujours le cas lors de la mise en oeuvre expérimentale. C'est pourquoi j'ai plutôt utilisé la relation définie par Yang *et al.* entre le gain d'un mode du système en cavité étendue  $g_{EC}$  et le gain  $g_{FP}$  du mode, que j'appellerai Fabry-Perot, sur lequel la puce FP QCL émet lorsque le système en cavité étendue n'est pas aligné, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a pas de rétroaction ou que celle-ci n'est pas suffisante.

$$g_{EC} = g_{FP} \frac{\gamma_{32}^2}{h^2 c^2 (\sigma_{EC} - \sigma_{FP})^2 + \gamma_{32}^2} \quad (\text{III.1.6})$$

avec  $\gamma_{32}$ , la demi-largeur à mi-hauteur du profil spectral du gain de la puce FP QCL en eV,  $h$ , la constante de Plank en  $m^2 kgs^{-1}$  et  $c$ , la vitesse de la lumière en  $ms^{-1}$ .

Il est également nécessaire de pouvoir exprimer les pertes pour chacun des modes

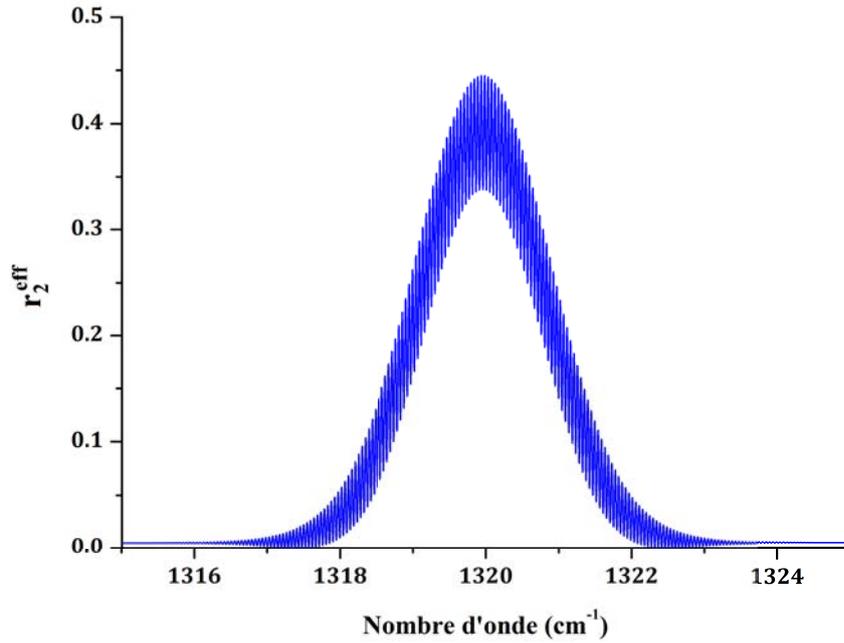


FIGURE III.1.3 – Coefficient de réflexion effectif  $r_2^{eff}$  en fonction du nombre d'onde.

considérés. Pour le mode Fabry-Perot, les pertes  $\alpha_{FP}$  sont celles définies dans le cas d'un système laser simple :

$$\alpha_{FP} = \alpha_w - \frac{1}{l_d} \ln(r_1 r_2) \quad (\text{III.1.7})$$

le terme  $\frac{1}{l_d} \ln(r_1 r_2)$  correspondant aux pertes au niveau des faces de la puce.

Si on considère une absence de perte pour le trajet à l'air libre dans la cavité externe, les pertes  $\alpha_{EC}$  pour un mode du système en cavité étendue s'écriront de la même manière :

$$\alpha_{EC} = \alpha_w - \frac{1}{l_d} \ln(|r_1 r_2^{eff}|) \quad (\text{III.1.8})$$

La Figure III.1.4 représente les pertes du système EC-QCL. En insérant les expressions (III.1.1) et (III.1.4) dans (III.1.8), on peut calculer les pertes pour le mode du système en cavité étendue.

Pour le mode de cavité étendue, le mode qui émet est celui qui vérifie la condition de phase et pour lequel les pertes du système sont minimales. Le mode émis doit donc vérifier le système d'équation suivant :

$$\begin{cases} \arg(r_2^{eff}(\sigma_{EC})) + 4\pi n_d l_d \sigma_{EC} = 2k\pi \text{ avec } k \in \mathbb{N} \\ \alpha_{EC}(\sigma_{EC}) = \min(\alpha_{EC}(\sigma)) \end{cases} \quad (\text{III.1.9})$$

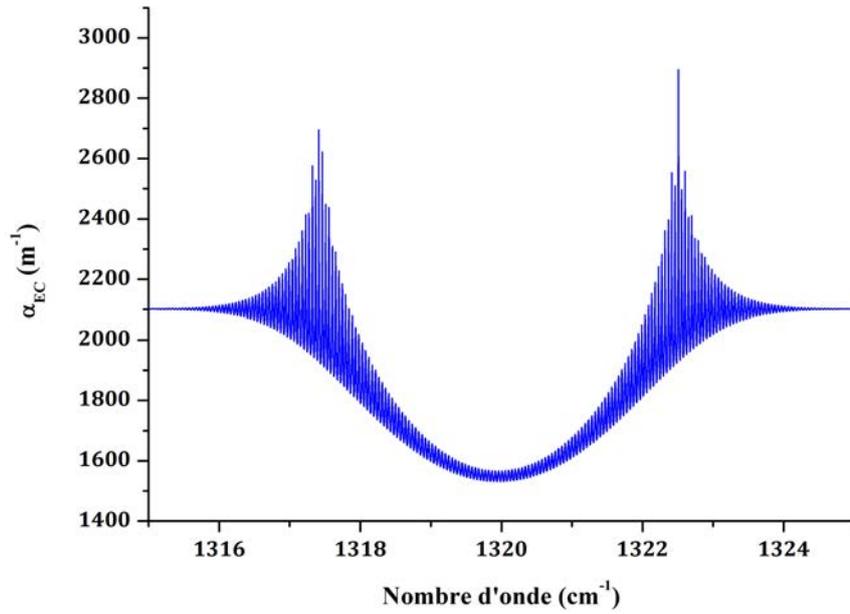


FIGURE III.1.4 – Pertes du système EC-QCL en fonction du nombre d'onde.

Les positions en nombre d'onde des modes de la puce FP QCL et l'intervalle spectral libre en nombre d'onde correspondant sont donnés par :

$$\sigma_{FP} = \frac{k}{2n_d l_d} \text{ avec } k \in \mathbb{N} \text{ et } ISL_{FP} = \frac{1}{2n_d l_d} \quad (\text{III.1.10})$$

De la même façon, l'intervalle spectral libre exprimé en nombre d'onde pour le système en cavité étendue est donné par :

$$ISL_{EC} = \frac{1}{2(n_d l_d + l_e)} \quad (\text{III.1.11})$$

avec  $l_e$  la longueur de la cavité externe.

### III.1.1.2 Principe de l'accord par rotation du réseau

Dans le cas d'un système EC-QCL en configuration Littrow, une nouvelle cavité laser est réalisée entre la face arrière de la puce FP QCL et le réseau. Il faut pour cela que le rayonnement lumineux soit renvoyé depuis le réseau dans la puce. A la mise en route du laser, la courbe de gain avant le démarrage de l'effet laser est large. Le rayonnement émis par luminescence par la puce FP QCL est donc polychromatique. Le réseau permet de

coupler une partie de la luminescence dans la nouvelle cavité laser. Lorsque le rayonnement de luminescence arrive sur le réseau, il est diffracté suivant un angle défini par la loi de Bragg :

$$\sin(i) + \sin(i_k) = Nk\lambda \quad (\text{III.1.12})$$

où  $i$  est l'angle d'incidence du faisceau par rapport à la normale au réseau,  $N$  est le nombre de traits par millimètre du réseau,  $k \in \mathbb{Z}$  est l'ordre de diffraction et  $i_k$  l'angle de diffraction d'ordre  $k$  pour la longueur d'onde  $\lambda$ . Dans le cas de la configuration Littrow, on s'intéresse aux ordres 0 et 1. L'ordre 0 correspond à la réflexion naturelle ( $i_0 = -i$ ) et constitue la sortie du système. L'ordre 1 est celui utilisé pour fermer la cavité laser du système en cavité étendue. La rétroaction est obtenue lorsque  $i_1 = i$ . Le faisceau incident et le faisceau diffracté d'ordre 1 sont alors colinéaires et le faisceau diffracté d'ordre 1 est renvoyé dans la puce FP QCL. La loi de Bragg définie en (III.1.12) devient :

$$2 \sin(i) = N\lambda \quad (\text{III.1.13})$$

Par ailleurs, le réseau est construit de façon à avoir un maximum d'efficacité pour une longueur d'onde précise, avec un maximum de réflexion dans l'ordre 1. Pour cela, les faces réfléchissantes sont inclinées d'un angle  $\theta$  dit de Blaze, qui correspond à l'angle de diffraction d'ordre 1 pour cette longueur d'onde [100]. Ainsi, lorsque le faisceau incident arrive sur le réseau avec un angle égal à l'angle de Blaze, le faisceau est en incidence normale par rapport aux faces réfléchissantes. Cela facilite le renvoi dans la puce de la longueur d'onde sélectionnée par le réseau de façon colinéaire au faisceau incident et donc l'obtention de la rétroaction.

Une fois la rétroaction obtenue, la longueur d'onde renvoyée dans la puce est en résonance dans le système et est amplifiée à chaque passage dans la puce FP QCL qui ne sert plus que de milieu amplificateur pour le système en cavité étendue. Le système émet donc sur un mode de cavité étendue.

D'après l'équation (III.1.13), la longueur d'onde résonnante dans le système en cavité étendue change lorsqu'on tourne le réseau. Une autre longueur d'onde va émettre : il y a accord en longueur d'onde.

### III.1.1.3 Modélisation de l'accord par rotation du réseau

J'ai développé un programme Matlab (voir Annexe) pour simuler l'accord par rotation du réseau d'un système EC-QCL. Ce programme est basé sur le modèle développé par

Yang *et al.* [3] présenté plus haut. Les caractéristiques des éléments qui composent la source EC-QCL en configuration Littrow servent de paramètres pour le programme. Celui-ci prend en compte les caractéristiques du laser : longueur d'onde d'émission, longueur de la puce, coefficients de réflexion sur les faces, largeur spectrale du gain, longueur du guide de la puce, indice de réfraction, pertes dans la puce, profil de champ lointain. Les paramètres relatifs au réseau sont le nombre de traits par unité de longueur, la valeur du coefficient de réflexion  $R_3$ , la longueur d'onde sélectionnée par le réseau et l'angle de blaze, assimilé à l'angle de rotation du réseau. La longueur de la cavité externe et la focale de la lentille sont également prises en compte. On suppose que l'ouverture numérique de la lentille est suffisante pour collecter tout le faisceau laser. La transmission de la lentille et le couplage entre les deux cavités sont pris en compte globalement, comme dans le modèle, en définissant une valeur pour le produit de ces deux grandeurs.

La rotation du réseau est simulée dans le programme en définissant la longueur d'onde sélectionnée par le réseau  $\lambda_G$  dans l'expression (III.1.1) comme une matrice dont les éléments sont pris dans un intervalle défini. L'angle correspondant  $\theta_G$  est également remplacé par une matrice dont les éléments sont définis en utilisant la relation de Bragg :

$$\theta_G = \arcsin\left(\frac{N\lambda_G}{2}\right) \quad (\text{III.1.14})$$

Pour chaque position du réseau, le programme Matlab calcule, sur une gamme spectrale définie autour de la longueur d'onde sélectionnée par le réseau, les longueurs d'onde qui vérifient la condition de phase. Les pertes du système pour chacune de ces longueurs d'onde sont ensuite calculées de façon à déterminer la longueur d'onde pour laquelle les pertes sont minimales (équations (III.1.9)). Pour cette longueur d'onde, le gain du mode EC compense les pertes du système en cavité étendue :

$$g_{EC} = \alpha_{EC} \quad (\text{III.1.15})$$

On peut alors calculer le gain du mode Fabry-Perot en utilisant la relation (III.1.6). La comparaison du gain du mode fabry-Pérot par rapport à ses pertes permet de déterminer si l'émission se fait sur le mode EC ou bien sur le mode FP.

On observe trois cas, illustrés dans la Figure III.1.5. Cette figure représente le gain de la puce FP QCL (en vert) les pertes de la cavité Fabry-Perot (en noir) et les pertes du système EC-QCL (en rouge) pour une position du réseau donc une longueur d'onde sélectionnée précise. Dans le premier cas présenté dans la Figure III.1.5a, le réseau sélectionne la

longueur d'onde  $\sigma_0$  pour laquelle le gain de la puce est maximum (longueur d'onde Fabry-Perot). Pour que le système émette à cette longueur d'onde, la courbe de gain s'écrase et vient compenser les pertes du système (courbe verte en pointillés) pour la longueur d'onde  $\sigma_0$ . Dans le cas schématisé Figure III.1.5a, le mode Fabry-Pérot et le mode de cavité étendue coïncident et le système EC-QCL émet à cette longueur d'onde.

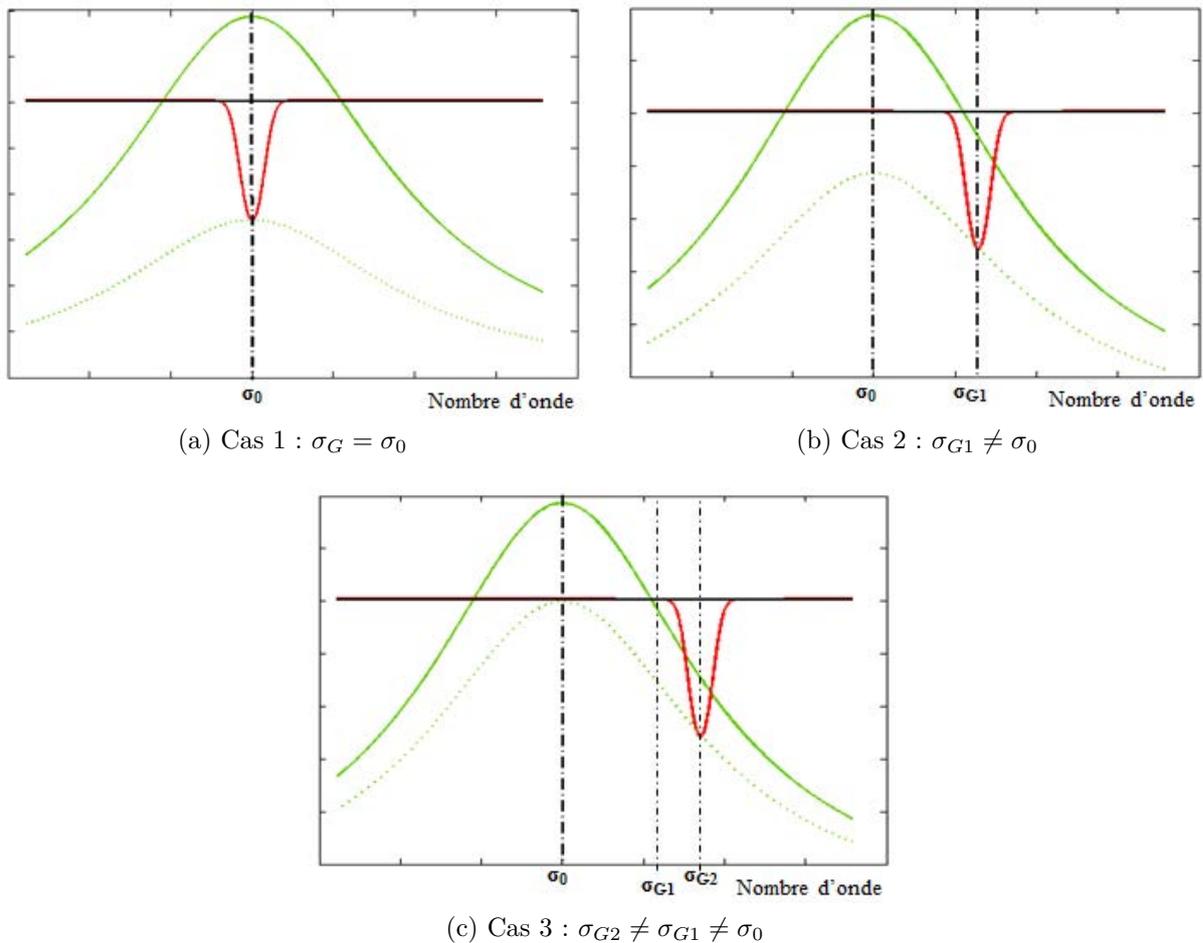


FIGURE III.1.5 – Sélection en nombre d'onde par le réseau.

Une rotation du réseau permet de sélectionner la longueur d'onde  $\sigma_{G1}$  (Figure III.1.5b). De la même façon, la courbe de gain vient compenser les pertes du système pour  $\sigma_{G1}$ . On peut alors comparer le gain du mode FP, au maximum de la courbe de gain, par rapport aux pertes. Dans le cas présenté Figure III.1.5b, le gain pour le nombre d'onde  $\sigma_0$  est inférieur aux pertes : le système émet donc sur le mode de cavité étendue à  $\sigma_{G1}$ .

Lorsqu'on continue de tourner le réseau, on arrive à la configuration de la Fi-

gure III.1.5c où le gain du mode Fabry-Perot à  $\sigma_0$  excède les pertes du système pour cette longueur d'onde. L'émission laser ne se fait alors pas à la longueur d'onde  $\sigma_{G2}$ , sur le mode EC, mais à  $\sigma_0$ , sur le mode FP. Il n'y a alors plus d'accord spectral possible.

## III.1.2 Résultats : influence des différents paramètres

Le programme Matlab que j'ai développé a permis l'étude de l'influence des paramètres du système EC-QCL sur la plage d'accord que l'on peut obtenir. En particulier, l'influence de la réflexion résiduelle sur la face avant, la longueur de la cavité externe, la valeur de la focale de la lentille de collimation. . . . Dans un premier temps, j' ai utilisé les valeurs des paramètres données par Yang *et al.* dans [3]. J'ai ensuite utilisé les caractéristiques des montages expérimentaux afin de déterminer la gamme d'accord en nombre d'onde que l'on pourra obtenir avec ces montages. Enfin, comme l'objectif de ce travail de thèse est de réaliser une source continue, l'étude temporelle de l'établissement du mode de cavité étendue, nécessaire dans le cas de sources impulsionnelles, n'a pas été faite.

### III.1.2.1 Paramètres influant sur la plage d'accord obtenue

Le système décrit dans [3] est basé sur une puce QCL de 1,5 mm de long émettant à  $8 \mu m$ . La face avant est traitée antireflet avec une réflexion résiduelle  $R_2 = 0,01$ . Le coefficient de réflexion en intensité de la face arrière, munie d'un traitement haute réflexion, est  $R_1 = 0,8$ . Le faisceau sortant de la puce est collimaté par une lentille de focale  $f = 4 mm$ . Le produit de la transmission de la lentille avec l'efficacité de couplage entre les deux cavités est  $\gamma T_L = 0,7$ . Le réseau de diffraction est blazé à  $8 \mu m$  avec 150 traits/mm et un angle  $\theta_G = 57^\circ$ . Le coefficient de réflexion en intensité pour le réseau varie de 0,5 à 0,9. La cavité externe mesure 10 cm et la demi-largeur à mi-hauteur du profil de champ lointain est  $\theta_{1/2} = 30^\circ$ . Les pertes dans la puce sont estimées à  $\alpha_w = 14 cm^{-1}$ . L'indice de réfraction de la puce est  $n_d = 3,27$  et la demi-largeur à mi-hauteur du gain est  $\gamma_{32} = 30 eV$  soit  $250 cm^{-1}$ .

Je me suis principalement intéressée à l'étendue de la plage d'accord obtenue suivant les paramètres du système. Cette plage est définie comme l'ensemble des nombres d'onde que le système EC-QCL peut émettre (voir Figure III.1.6). Les coefficients de réflexion en intensité du réseau et des faces de la puce ont beaucoup d'influence sur l'accord spectral total. Une baisse de 0,1 du coefficient  $R_3$ , tous les autres paramètres étant fixés, entraîne une réduction de l'accord de l'ordre de  $10 cm^{-1}$  (voir Tableau III.1.1a). En effet, lorsque  $R_3$

diminue, les pertes au niveau du réseau sont plus importantes et la rétroaction diminue. Il faudra donc un réseau avec un coefficient de réflexion suffisamment élevé pour avoir une rétroaction suffisante pour permettre un accord sur la plus large gamme de nombres d'onde possible. Le coefficient de réflexion de la face arrière a beaucoup moins d'influence sur l'accord spectral du système. Diminuer ce coefficient de 0,1 avec  $R_3 = 0,8$  et les paramètres définis précédemment, ne réduit la plage des nombres d'onde disponibles que de  $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$ .

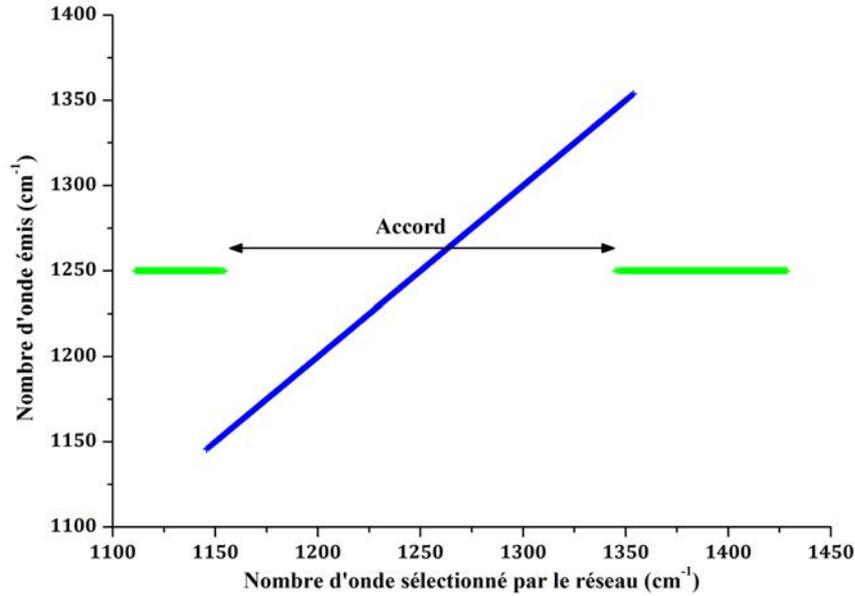


FIGURE III.1.6 – Résultat de la simulation réalisée avec les paramètres donnés dans [3] et mise en évidence de la plage d'accord. Les points représentés en bleu correspondent aux positions du réseau pour lesquelles il y a accord de la longueur d'onde. Les points représentés en vert correspondent au cas où le gain du mode Fabry-Perot, émis hors cavité, dépasse celui du mode sélectionné par le réseau : il n'y a alors plus d'accord possible du nombre d'onde.

Le paramètre le plus influent sur l'accord de la source EC-QCL est l'antireflet de la face avant. En effet plus la réflexion résiduelle est faible plus la gamme spectrale accessible est large. Les différents calculs réalisés sont présentés dans le Tableau III.1.1b. La réflexion résiduelle au niveau de la face munie de l'antireflet varie entre 0,05 et  $10^{-4}$ , avec  $R_1 = R_3 = 0,8$  et les paramètres définis plus haut. Il ressort qu'une réflexion résiduelle inférieure au pourcent est nécessaire pour pouvoir accorder la source sur 80 % de la courbe de gain du milieu du laser Fabry-Perot.

Néanmoins, même avec un antireflet suffisant, l'accord ne sera maximal que si le cou-

$R_3$	Accord ( $cm^{-1}$ )
0,8	190,5
0,7	184,3
0,6	175,1
0,5	165,9

(a) Effet de  $R_3$ 

$R_2$	Accord ( $cm^{-1}$ )
0,05	126,6
0,01	190,5
0,005	212,8
0,001	253,4
0,0001	300,2

(b) Effet de  $R_2$ 

$\gamma T_L$	Accord ( $cm^{-1}$ )
0,7	190,5
0,6	174,2
0,5	153,7

(c) Effet du produit  $\gamma T_L$ 

TABLE III.1.1 – Variation de l'accord en fonction des paramètres les plus influents.

plage entre la puce et la cavité externe est assez bon. Il est également nécessaire que les pertes au niveau de la lentille ne soient pas trop importantes, c'est-à-dire que la transmission de la lentille doit être la plus grande possible. L'étude de l'influence du produit de la transmission de la lentille avec le coefficient de couplage entre les deux cavités va dans ce sens (voir Tableau III.1.1c). Il faudra donc utiliser une lentille traitée antireflet et la collimation du faisceau issu de la puce FP QCL devra être réalisée avec soin pour que le couplage des deux cavités soit optimum. En effet, si la lentille n'est pas parfaitement alignée, le faisceau diffracté dans l'ordre 1 vers la puce ne sera pas totalement renvoyé dans le QCL. Cela réduira d'autant la rétroaction et donc l'accord de la source EC-QCL.

Les autres paramètres ont peu d'influence en ce qui concerne la gamme d'accord du système. La longueur de la cavité externe joue surtout sur l'intervalle spectral libre des modes de la cavité étendue. L'intervalle spectral libre des modes de cavité étendue varie proportionnellement à la longueur de la cavité externe : diminuer de moitié la longueur de la cavité externe entraîne une augmentation d'un facteur deux de l'intervalle spectral libre des modes de la cavité étendue. La variation de l'intervalle spectral libre des modes de la cavité étendue sera utilisée pour accorder plus finement la longueur d'onde.

### III.1.2.2 Modélisation des systèmes expérimentaux.

L'étude de l'influence des différents paramètres du système sur la plage d'accord de la source a été mise à profit dans la mise en œuvre expérimentale, notamment pour l'élaboration du traitement antireflet, afin d'avoir des sources expérimentales accordables le plus largement possible. Le tableau III.1.2 présente les résultats obtenus avec les paramètres

des différents montages expérimentaux.

$\lambda$ ( $\mu m$ )	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$l_d$ (mm)	$l_e$ (mm)	$\gamma_{32}$ (eV)	$\gamma T_L$	f (mm)	Accord ( $cm^{-1}$ )
4,5	0,80	0,03	0,80	3,00	17,00	12,50	0,70	15,00	45,5
7,5	0,80	0,005	0,80	4,00	15,00	12,50	0,70	4,00	60,4
7,5	0,80	0,005	0,80	4,00	10,60	12,50	0,70	1,873	60,4

TABLE III.1.2 – Accord simulé à partir des éléments des montages expérimentaux

La modélisation de l'accord de la source EC-QCL par rotation du réseau donne une émission par pas en fonction de l'angle de rotation. L'intervalle entre les longueurs d'onde émises dépend de l'antireflet. Pour des valeurs de la réflexion résiduelle de l'ordre du pourcent, les pas sont séparés en nombre d'onde d'un intervalle correspondant à l'intervalle spectral libre de la puce FP QCL. Le système émet donc sur les modes de cavité étendue qui coïncident avec les modes de la cavité Fabry-Perot. La rotation du réseau permet un accord grossier avec des pas importants en nombre d'onde mais sur une grande gamme de nombres d'onde. Pour accorder la source sur les modes de cavité étendue par rotation de réseau, il faut une réflexion résiduelle au maximum de  $10^{-4}$ .



## III.2. Système EC-QCL impulsif

### III.2.1 Mise en œuvre expérimentale

La première source réalisée est basée sur un laser à cascade quantique émettant à  $4,5 \mu\text{m}$  et développé par le III-V Lab. Ce laser, n° 6980, est à base d'alliages GaAs et InAs, avec une conception du type « bound-to-continuum » [79, 101].

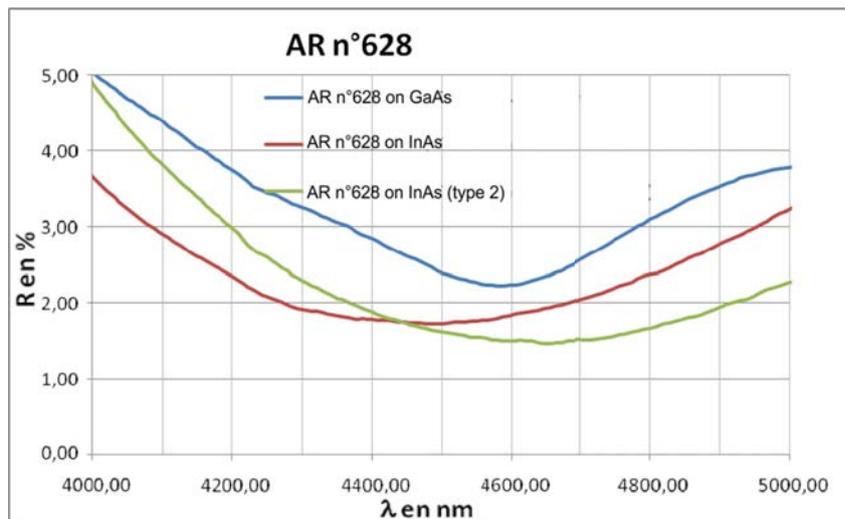


FIGURE III.2.1 – Réflexion résiduelle de l'antireflet mesurée sur deux substrats différents par le III-V Lab. [4].

Le laser est du type Fabry-Pérot et mesure 3 mm de long. La zone active est réalisée avec des couches successives de GaAs et InAs. Cette puce est munie d'un traitement antireflet sur la face avant et d'un traitement haute réflexion sur la face arrière. L'antireflet est un dépôt bicouches composé d'un dépôt de  $\text{SiO}_2$  de 95 nm d'épaisseur et d'un dépôt de  $\text{TiO}_2$  de 450 nm d'épaisseur. La Figure III.2.1 présente la réflexion résiduelle laissée par l'antireflet utilisé, après dépôt sur des substrats en GaAs et InAs. La puce étant composée

de ces deux types de matériaux, la valeur de la réflexion résiduelle au niveau de la puce choisie pour les simulations et définie à partir de ce graphe est de 3%. Le revêtement or de la face arrière permet une réflexion de 80%. Le laser n'a pas été conçu pour avoir un gain large : sa largeur de gain de  $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$  correspond au standard pour ce type de source.

### III.2.1.1 Insertion du QCL dans un boîtier de contrôle

La puce QCL est fournie en dehors de tout dispositif permettant l'alimentation en courant du composant ou la dispersion de chaleur. Il a donc fallu commencer par insérer le laser dans un tel dispositif. Le choix s'est porté sur l'utilisation d'un boîtier commercial, le Laboratory Laser Housing (LLH) d'Alpes Laser, disponible au laboratoire et équipé de l'électronique et des connectiques nécessaires à une alimentation impulsionnelle de la puce QCL.

Le LLH comporte un système de refroidissement Peltier avec évacuation de la chaleur par circulation d'eau. La température est mesurée avec une sonde PT 100. L'asservissement est réalisé par un contrôleur ILX Lightwaves LDT 5980.

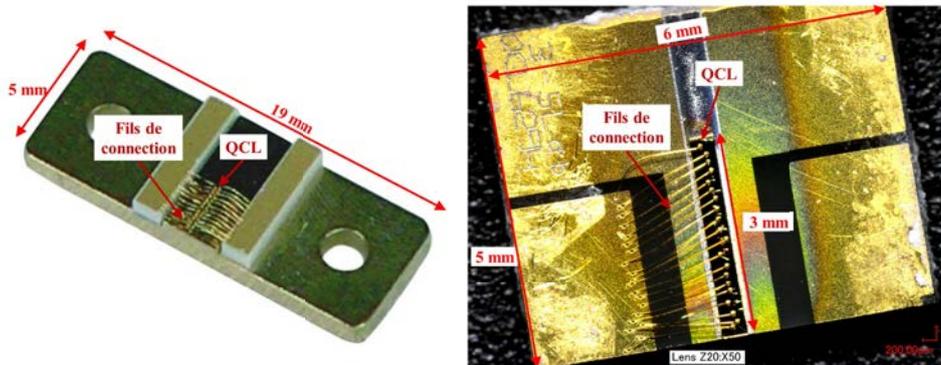


FIGURE III.2.2 – Embase d'un laser de Alpes Laser (à gauche) et d'un laser du III-V Lab (à droite)

Ce boîtier, couramment utilisé au GSMA au début de cette thèse [13], a montré de bonnes performances pour le contrôle en température et l'alimentation de QCL DFB en régime impulsionnel ou continu. Néanmoins, l'utilisation de ce boîtier a nécessité quelques adaptations. En effet, les embases des lasers du III-V Lab ont des dimensions (5 mm x 6 mm) différentes des embases de Alpes Laser (5 mm x 19 mm)(voir Figure III.2.2). Il faut donc modifier le boîtier pour fixer la puce et établir les connections

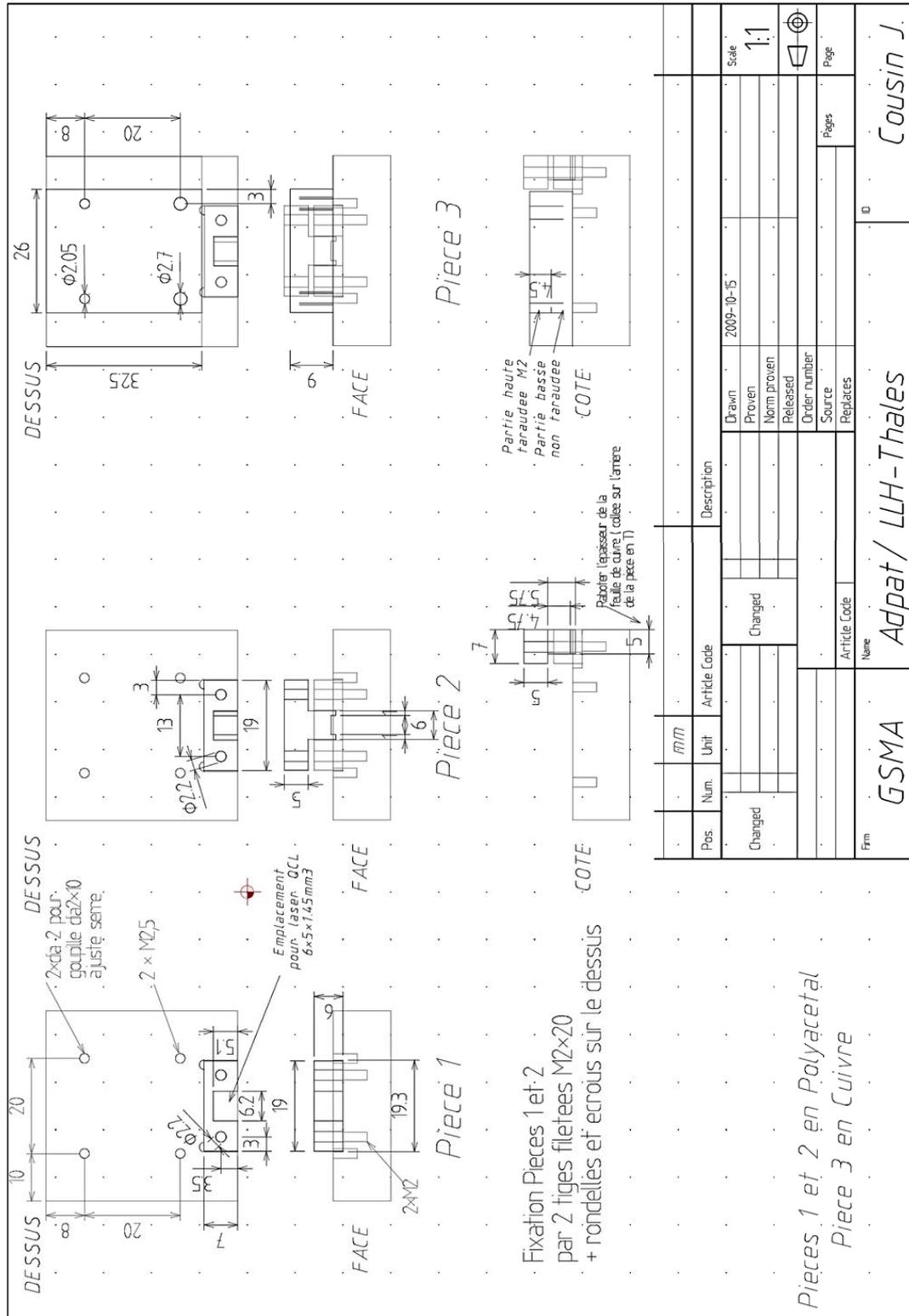


FIGURE III.2.3 – Pièces réalisées pour l'adaptation du boîtier LLH Alpes Laser aux embases III-V Lab

électriques. Pour cela, des pièces d'adaptation ont été réalisées par Julien Cousin (voir plans en Figure III.2.3). La première est une pièce en téflon en forme de U qui sert à fixer l'embase du laser à  $4,5\ \mu\text{m}$  dans l'espace prévu pour les embases Alpes Laser. Une autre pièce en teflon en forme de T, dont la base est creusée en forme de croix et habillée avec du ruban en cuivre, a été réalisée. Cette dernière pièce, associée à une semelle en cuivre, permet d'établir les connexions électriques entre les bornes de la puce et la nappe basse impédance à l'intérieur du LLH.

Par ailleurs le boîtier LLH comporte une fenêtre de sortie en ZnSe qui n'est pas traitée antireflet. Elle a donc été retirée pour éviter les pertes liées à une réflexion sur la fenêtre de sortie et à une éventuelle absorption par la fenêtre. La photo présentée Figure III.2.4 montre le LLH modifié une fois la puce mise en place.

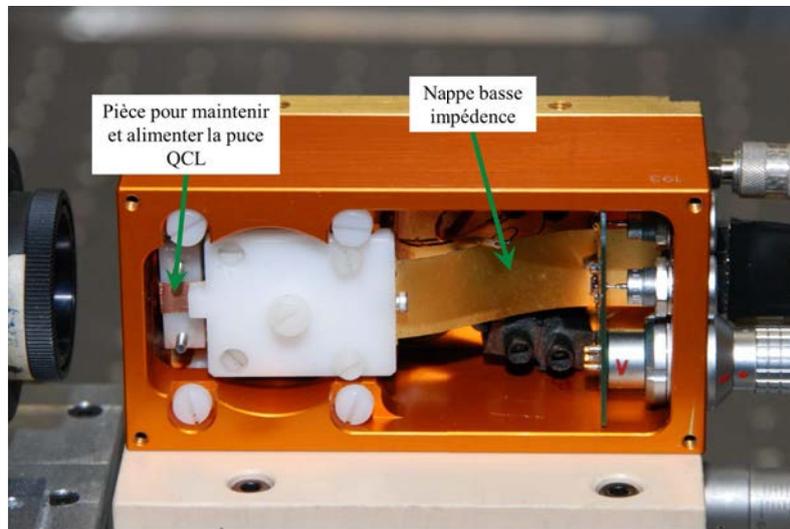
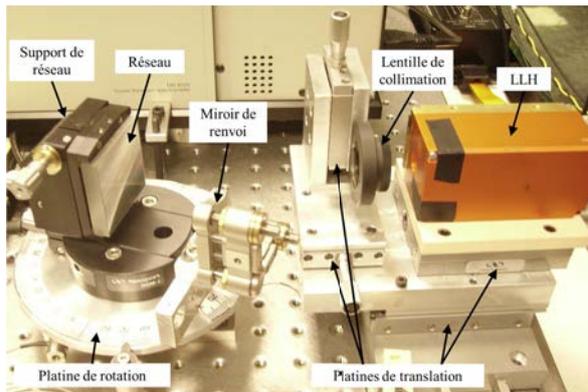


FIGURE III.2.4 – Puce QCL dans le LLH modifié

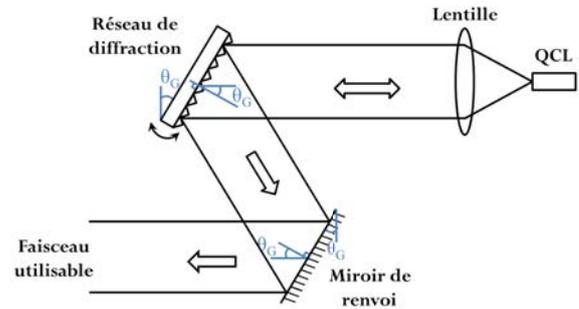
### III.2.1.2 Système EC-QCL

La puce QCL n° 6980 à  $4,5\ \mu\text{m}$  insérée dans le boîtier LLH modifié a été mise en œuvre en cavité étendue. Le système, en configuration Littrow comporte la puce, une lentille et un réseau de diffraction. La Figure III.2.5a est une photographie du montage. Pour une plus grande clareté, cette photographie est comparée au schéma du montage EC-QCL en configuration Littrow (Figure III.2.5b).

La lentille de collimation a une focale de 15 mm et un diamètre de 25,4 mm. Elle est en germanium et traitée antireflet. La lentille est placée dans une monture fixée sur un



(a) LLH modifié inséré dans le système en cavité étendue développé pour un fonctionnement à  $4,5 \mu\text{m}$ .



(b) Schéma du montage en configuration Littrow.

FIGURE III.2.5 – Photographie du montage EC-QCL à  $4,5 \mu\text{m}$  et comparaison avec le schéma du montage en configuration Littrow.

assemblage de platines de translation micrométriques qui permettent un réglage vertical et horizontal. Le focus de la lentille est réglé via une platine de translation micrométrique placée sous le LLH. L'ensemble est fixé sur une platine de translation modèle M-014 00 de Physik Instrumente (PI) qui permet d'ajuster la longueur de la cavité avec une course de 25 mm et une résolution micrométrique. La longueur de la cavité externe est fixée à 17 cm.

Le réseau utilisé est un réseau à échelle fabriqué par Optometrics Corporation, à 150 traits/mm et de dimensions  $150 \times 150 \times 10 \text{ mm}^3$ . L'angle de blaze est adapté pour avoir un maximum d'efficacité pour des longueurs d'onde comprises entre 5 et  $6 \mu\text{m}$ . L'efficacité de diffraction de l'ordre 1 est supérieure à 88 %. Comme le réseau n'est pas optimisé pour la longueur d'onde de travail ces performances devraient être légèrement inférieures sans toutefois empêcher le bon fonctionnement du système en cavité étendue.

Pour optimiser la diffraction par le réseau, il faut que le spot laser sur le réseau soit le plus large possible dans la direction orthogonale aux traits du réseau et à l'axe optique. Or les traits du réseau sont à la verticale et le laser est plus divergent dans la direction verticale lorsque l'embase est « à plat ». C'est pourquoi le LLH a été pivoté de  $90^\circ$ . Le réseau est fixé dans un support modèle Newport DGM-1 avec trois axes de précision : pitch, roll et translation linéaire. Les réglages angulaires offrent une précision de  $\sim 2,8 \text{ mrad}$  qui permettent d'optimiser la réflexion sur le réseau dans le plan horizontal contenant l'axe optique. Pour éviter de changer la longueur de cavité en même temps que l'angle du

réseau, le support du réseau est réglé de façon à ce que la face avant du réseau coïncide avec le plan contenant l'axe de rotation de la platine.

L'accord étant obtenu par rotation du réseau, le support du réseau est monté sur une platine de rotation PI modèle M035.DP1 qui permet une course fine de  $12^\circ$  et est motorisable. La platine est associée à un moteur pas à pas modèle M227.10 du même fournisseur qui permet une résolution de  $1 \mu rad$  sur une plage de  $\pm 6^\circ$ . Le moteur est piloté par un servo-contrôleur C-862.00 de PI contrôlable par ordinateur via une liaison RS232. La platine de rotation est également associée à un actionneur piezoélectrique P-840.30 de chez PI qui permet une rotation fine de la platine sur  $\pm 520 \mu rad$  avec une résolution de  $10^{-2} \mu rad$ .

Le montage comporte également un miroir de renvoi solidaire de la platine de rotation et parallèle au réseau. Le miroir est placé de façon à ce qu'un faisceau arrivant au centre du miroir avec un angle égal à l'angle de blaze du réseau soit renvoyé au centre du réseau. Ce miroir permet de récupérer l'ordre zéro de diffraction qui constitue la sortie du système EC-QCL. Comme le miroir tourne en même temps que le réseau, le faisceau est toujours renvoyé dans la même direction quelle que soit la position du réseau [102].

### III.2.1.3 Alimentation en courant

Le laser est mis en œuvre en régime impulsionnel. Ce mode de fonctionnement est caractérisé par le rapport cyclique, dc (pour *duty cycle*), qui est calculé comme le rapport de la durée  $W$  des impulsions sur leur période  $\tau$  de génération.

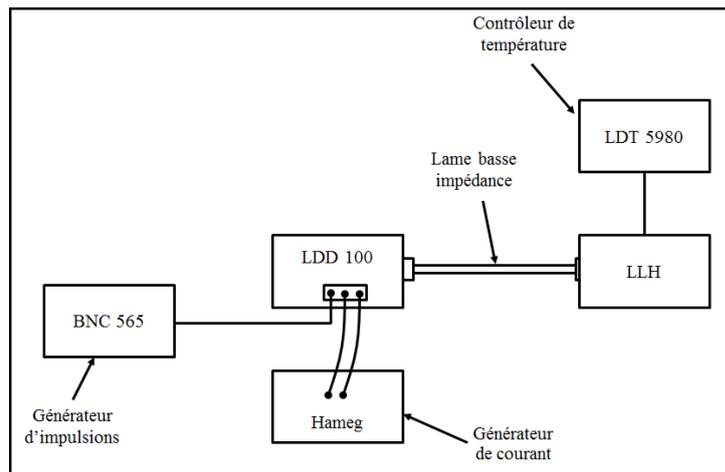
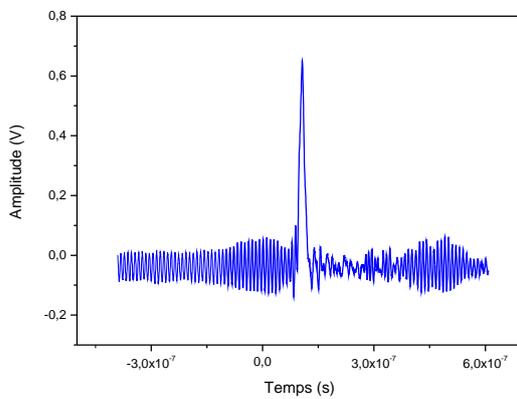
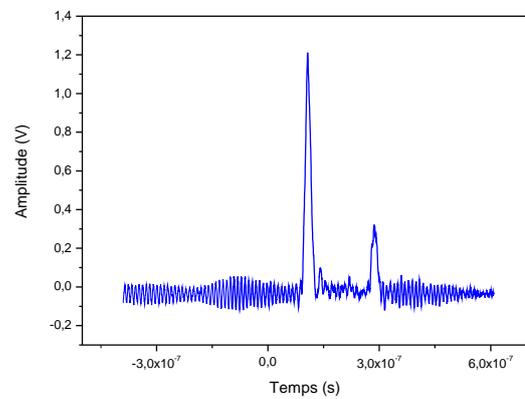


FIGURE III.2.6 – Chaîne de contrôle du laser QCL.

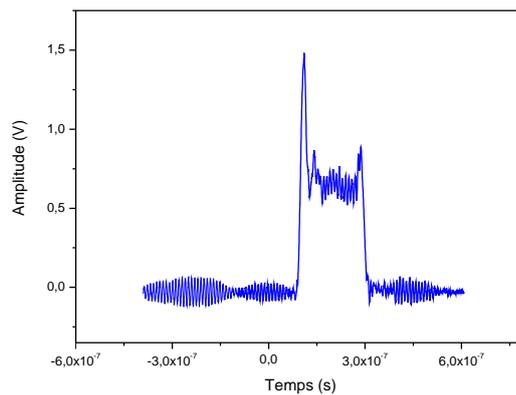
L'alimentation en courant est réalisée via une chaîne d'appareils qui permet de produire l'impulsion envoyée au laser (voir schéma Figure III.2.6). La durée et la fréquence des impulsions sont définies par un générateur d'impulsions modèle BNC 565 de Berkeley Nucleonic Corporation. Le générateur d'impulsion va produire une commande d'impulsion qui est envoyée au contrôleur d'alimentation du laser LDD 100 fourni par Alpes Laser. Le LDD 100 est constitué d'un ensemble de condensateurs qui vont se décharger pendant l'impulsion temporelle définie par le BNC 565 pour générer l'impulsion en courant. La hauteur des impulsions de courant est définie avec une alimentation Hameg 7044 en augmentant la tension donc le courant délivré par l'alimentation.



(a) Premier transitoire



(b) Second transitoire



(c) Impulsion complète

FIGURE III.2.7 – Étapes de l'impulsion laser pour un courant croissant

La Figure III.2.7 présente les différentes étapes de l'impulsion laser pour un courant croissant. Lorsqu'on augmente le courant envoyé au laser, on voit tout d'abord apparaître un premier pic d'émission au début de l'impulsion temporelle. Ce pic, beaucoup plus court que l'impulsion temporelle, est appelé premier transitoire (Figures III.2.7a). Cela correspond au début de l'établissement de l'effet laser. Cependant, le courant n'est pas assez important pour permettre de compenser les pertes du laser pendant toute la durée de l'impulsion de commande. En continuant à augmenter le courant, on voit apparaître un deuxième pic, le second transitoire, à la fin de l'impulsion temporelle (Figures III.2.7b). Le courant est alors suffisant pour permettre une deuxième fois l'établissement de l'effet laser. Enfin, on atteint des valeurs du courant qui permettent une émission sur toute la durée de l'impulsion de commande (Figures III.2.7c).

### III.2.1.4 Alignement du système EC-QCL

Pour commencer, le laser est utilisé hors cavité pour collimater le laser. Le faisceau laser est directement dirigé depuis la sortie de la lentille de collimation sur un bloc de détection composé d'un miroir parabolique hors axe de diamètre 25,4 mm et de focale 50 mm et d'un détecteur InSb (modèle IS-0.5 de InfraRed Associate Inc.) associé à un amplificateur (HCA-400M-5KC de FEMTO). Ce détecteur, refroidi à l'azote liquide, a été choisi parce que sa courbe de réponse est maximale pour la plage  $4 - 5,3 \mu m$ .

Le laser fonctionne à  $17^\circ C$ , avec des impulsions de 200 ns et rapport cyclique de 4 %. La tension appliquée à la puce est de 11,38 V, juste au dessus du seuil d'émission du premier transitoire. Le courant moyen dans la puce est de 15 mA.

Une fois le laser collimaté, on place la platine de rotation avec le réseau de façon à ce que le faisceau coupe l'axe de rotation. La platine de rotation ne permet pas une rotation complète : il faut désolidariser le plateau du moteur pas à pas pour placer le réseau à un angle proche de l'angle de diffraction d'ordre 1 de la longueur d'onde de travail. A  $4,5 \mu m$ , l'angle du réseau doit être  $19,22^\circ$ . On réalise alors un alignement préliminaire du réseau avec une diode laser rouge, à rebours du chemin parcouru par le faisceau infrarouge (voir Figure III.2.8), de façon à ce que les taches de diffraction se situent dans le plan horizontal contenant l'axe optique. De cette façon, le parallélisme des traits du réseau avec la polarisation du laser infrarouge sera réalisé. Cela permet d'éviter une réduction de l'accord parce que le faisceau est renvoyé en dehors de la puce si l'axe de rotation du réseau n'est pas parallèle aux traits du réseau et donc que les taches de diffractions ne sont pas dans le plan horizontal contenant l'axe optique. On cherche alors à obtenir de la

rétroaction en ajustant les réglages du réseau et de la lentille.

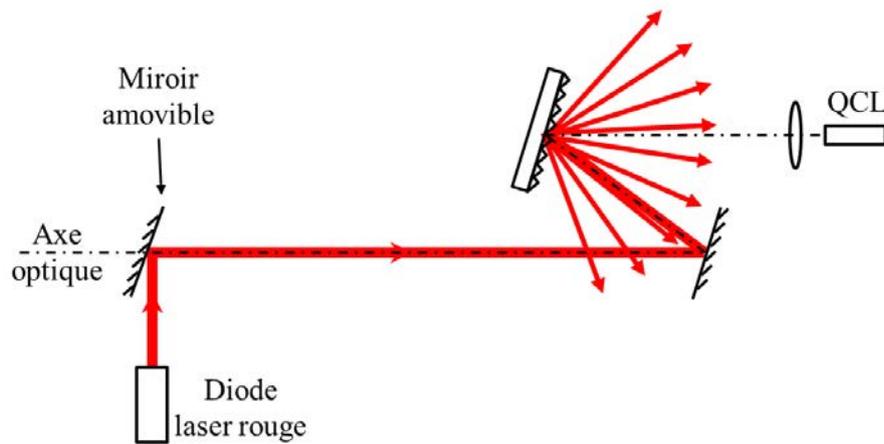


FIGURE III.2.8 – Principe de l'alignement préliminaire avec le laser rouge.

La longueur d'onde d'émission est mesurée avec un interféromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) Oriel prêté par le III-V Lab. Ce spectromètre permet des mesures avec une résolution maximale de  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Au départ, le système émet sur le mode Fabry-Perot. Le premier effet de la rétroaction est d'élargir le spectre d'émission sur plusieurs nombres d'onde en permettant l'émission simultanée de plusieurs modes de la cavité Fabry-Perot. En optimisant la rétroaction, on voit apparaître un pic monomode qui se déplace en nombre d'onde lorsqu'on fait tourner le réseau.

## III.2.2 Résultats

La Figure III.2.9 présente des spectres enregistrés avec une résolution de  $0,5\text{ cm}^{-1}$  au long de la plage d'accord. On travaille à  $17\text{ °C}$ , avec des impulsions de  $200\text{ ns}$  et un rapport cyclique de  $4\%$ . La tension appliquée au QCL est de  $13,50\text{ V}$  et le courant moyen dans la puce est de  $24\text{ mA}$ . On voit sur la Figure III.2.9 que la source EC-QCL est accordable sur  $\sim 25\text{ cm}^{-1}$ . La largeur de la raie d'émission est inférieure à la résolution du spectromètre FTIR utilisé pour mesurer le nombre d'onde émis. L'intensité des pics diminue sur les bords de la plage d'accord, ce qui est en coïncidence avec un accord sur la courbe de gain du laser. Cet accord est plus faible que celui annoncé par les simulations ( $45,5\text{ cm}^{-1}$ ), mais représente le double de l'accord d'une source DFB.

Si on fait varier l'angle du réseau plus que l'angle nécessaire pour balayer la plage

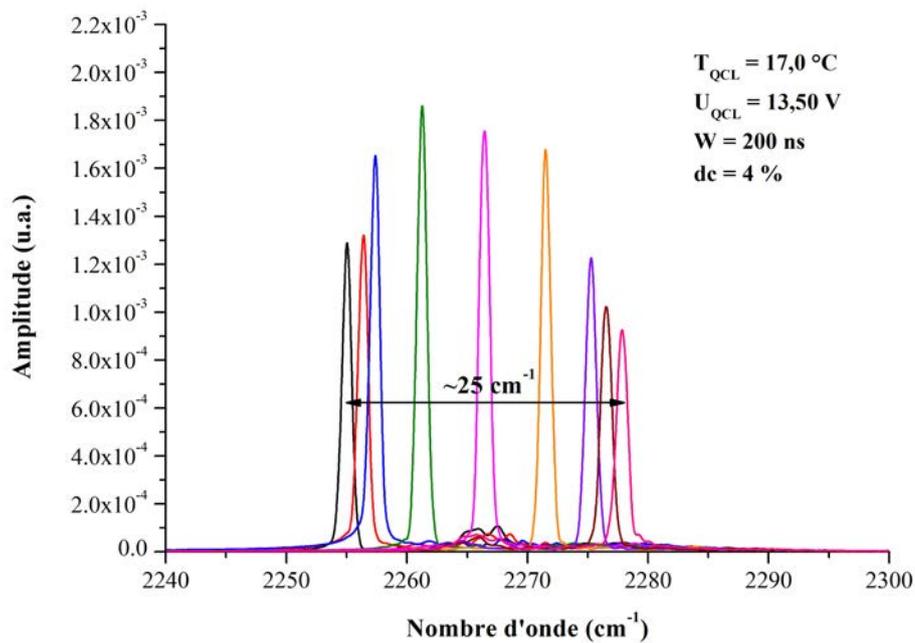
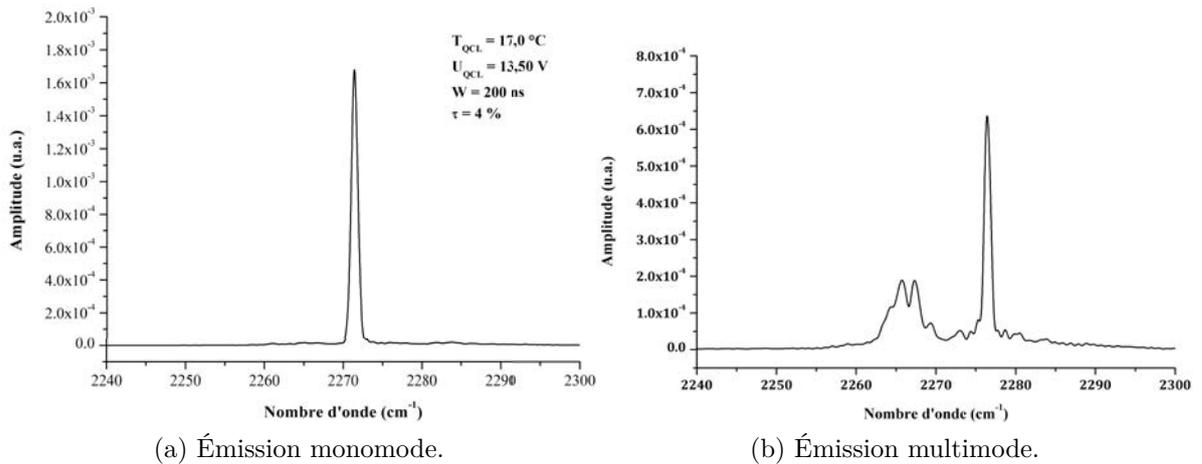


FIGURE III.2.9 – Accord de la puce à  $4,5 \mu\text{m}$  en fonctionnement impulsionnel. Chaque pic correspond à un angle du réseau différent.

d'accord monomode, on arrive à une position pour laquelle l'émission n'est plus monomode : on voit réapparaître des pics proches du mode Fabry-Perot. Le laser est alors multimode, avec une émission sur un mode de cavité étendue et un ensemble de pics autour de  $2265 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci s'explique par le fait que la contre-réaction optique n'est pas suffisante pour sélectionner uniquement le mode de cavité étendue. Ce régime de contre réaction s'étend sur  $\sim 40 \text{ cm}^{-1}$  puis, si on continue de tourner le réseau, on n'observe plus que le mode Fabry-Perot. La Figure III.2.10 présente l'émission spectral pour deux angles du réseau. Dans le premier cas (Figure III.2.10a), l'émission est monomode . La Figure III.2.10b présente le cas d'une émission multimode.

Pour augmenter la plage d'accord du laser, il faut augmenter le gain du mode. Pour cela, on peut augmenter le courant dans la puce. Cependant, le courant ne doit pas dépasser une valeur maximale au-delà de laquelle le pompage du laser est limité au profit d'effets thermiques qui augmentent les pertes à l'intérieur du milieu QCL et peuvent détériorer la puce. Dans le cas de la puce à  $4,5 \mu\text{m}$ , ce courant correspond à une tension d'alimentation de 14 V. Une autre façon d'augmenter la rétroaction consiste à augmenter le rapport cyclique du laser. Cette deuxième solution est favorisée parce qu'elle permettra également se rapprocher du fonctionnement continu, ce qui constitue un des objectifs du


 FIGURE III.2.10 – Émission de la source EC-QCL à  $4,5 \mu m$  pour deux angles du réseau.

projet.

### III.2.3 Augmentation du rapport cyclique

#### III.2.3.1 Effet à température ambiante

L'augmentation du rapport cyclique du laser peut être réalisée soit en allongeant les impulsions soit en réduisant le temps entre deux impulsions. Pour mieux sélectionner le mode de cavité étendue lors de l'émission, il faut entretenir la rétroaction au cours de l'impulsion. C'est pourquoi le rapport cyclique est augmenté en allongeant les impulsions envoyées au laser.

Les tests réalisés montrent que ce procédé permet de sélectionner partiellement le mode de cavité étendue. L'amplitude du pic du mode EC augmente sur le spectre enregistré avec le FTIR et celle de l'ensemble de pics autour de  $2265 \text{ cm}^{-1}$  diminue lorsqu'on allonge les impulsions de 150 ns tous les autres paramètres restant constants (voir Figure III.2.11). Cependant, même en utilisant des impulsions plus longues, il n'est pas possible d'isoler complètement le mode EC avec la durée des impulsions lorsque l'angle du réseau est trop important : on reste dans le régime de contre-réaction, avec une émission multimode. De plus, on observe que pour des rapports cycliques élevés ( $> 50\%$ ), l'amplitude du pic sur le spectre FTIR diminue.

On observe le même phénomène si l'on visualise l'impulsion laser vue par le détecteur InSb lorsqu'on augmente le rapport cyclique. L'amplitude de l'impulsion laser diminue

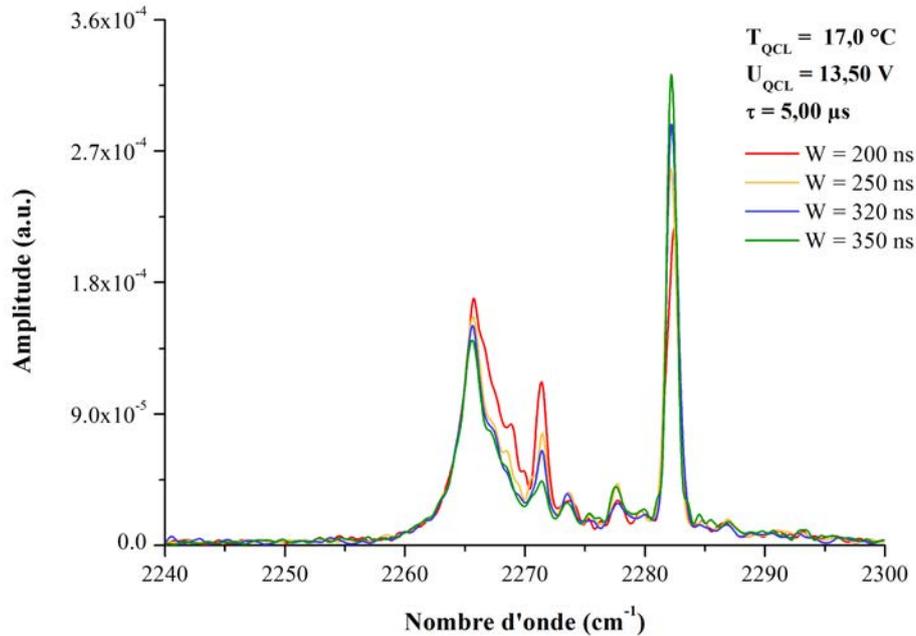


FIGURE III.2.11 – Sélection du mode de cavité étendue par allongement des impulsions

jusqu'à ce que le laser n'émette plus sur toute la durée de l'impulsion de commande mais seulement sur les deux transitoires. Comme ce phénomène apparaît pour des rapports cycliques élevés, j'ai essayé d'obtenir une émission sur toute la durée de l'impulsion en ajustant les différents réglages tout en allongeant les impulsions à rapport cyclique constant (50 %). Cependant, cela ne suffit pas à conserver une émission entre les deux transitoires. La combinaison de l'optimisation de l'alignement avec une augmentation du courant permet d'obtenir un début d'émission sur le palier entre les deux transitoires de l'impulsion laser mais pas suffisamment.

Lors de l'allongement des impulsions, le laser reçoit du courant pendant un temps plus long, ce qui induit un échauffement local de la puce. Il est possible que cet effet thermique génère des pertes supplémentaires dans le laser par émission de phonons, empêchant le fonctionnement à un plus haut rapport cyclique. Pour le vérifier, le laser a été asservi à des températures plus faibles.

### III.2.3.2 Mise en œuvre à basse température

Une baisse de la température de fonctionnement du laser permet de mieux s'affranchir des effets thermiques générés par des impulsions de courant plus longues. Des tests réalisés

à des températures comprises entre 10 et 17°C montrent une amélioration de l'émission lorsqu'on augmente le rapport cyclique du laser. On suppose donc qu'on pourra obtenir une émission sur toute la durée de l'impulsion en travaillant à des températures plus faibles.

Le travail à basse température nécessite de prendre certaines précautions pour éviter de voir l'humidité ambiante condenser sur la puce, ce qui pourrait endommager le laser. Le capot du boîtier LLH a donc été remplacé par un autre muni d'une vanne pour pouvoir relier le LLH à une bouteille d'azote. Le flux d'azote généré dans le LLH va empêcher la condensation d'eau à l'intérieur du boîtier. De cette façon, il est possible de descendre la température de fonctionnement jusqu'à - 20°C.

La Figure III.2.12a montre l'amplitude du pic sur le spectre FTIR de l'émission laser en fonction de la durée des impulsions. Les séries de mesures réalisées à un angle du réseau fixe, à 17 et à 0°C, avec une période  $\tau = 5 \mu s$ , montrent que l'émission laser est beaucoup plus importante à 0°C pour des rapports cycliques jusque  $\sim 40 \%$ . Cependant on observe le même phénomène d'écrasement de l'émission pour des rapports cycliques supérieurs.

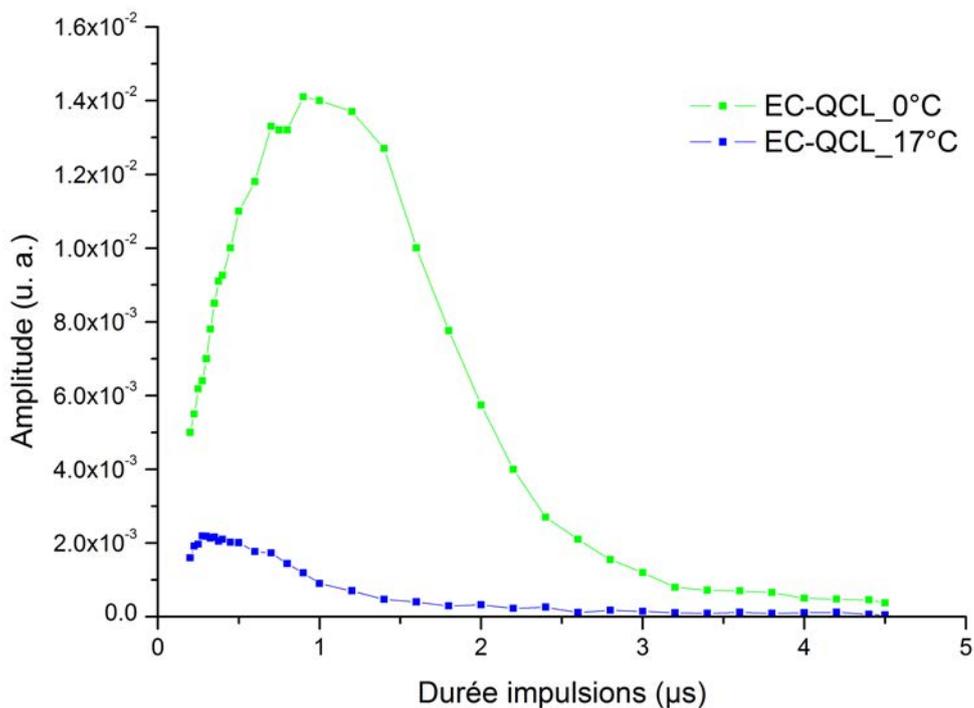
Des mesures réalisées à - 5°C ne révèlent pas de différence notable avec celles réalisées à 0°C. Encore une fois, j'ai essayé d'obtenir une impulsion laser complète pour des rapports cycliques autour de 50 % en augmentant le courant dans la puce. La Figure III.2.12b montre que l'on obtient le résultat attendu avec une tension d'alimentation proche de la limite, pour un rapport cyclique maximum de 48 %.

## III.2.4 Conclusion

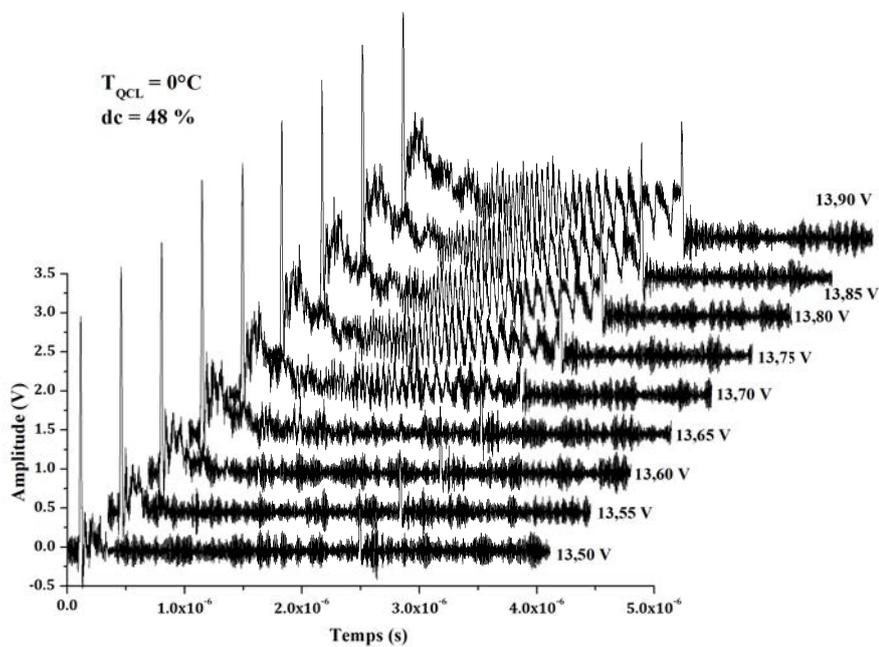
Le système EC-QCL développé à 4,5  $\mu m$  a permis un accord en nombre d'onde sur 25  $cm^{-1}$ . Cet accord quoiqu'inférieur aux estimations réalisées avec le programme de modélisation de systèmes en cavité étendue est deux fois plus large que l'accord fourni par un QCL DFB.

La source fonctionne en mode impulsionnel pour des impulsions relativement courtes et avec de faibles rapports cycliques. Cette caractéristique la rend mal adaptée à des applications de spectroscopie. De plus, le projet REI *SELECTIF* prévoyait la réalisation d'une source fonctionnant en mode continu.

Une étude en température a montré que des pertes thermiques se produisent lorsqu'on augmente le rapport cyclique, qui empêchent la source d'être utilisée à un rapport cyclique proche du continu. Le travail à des températures plus faibles permet d'obtenir un



(a) Comportement de la puce en fonction de la température



(b) Impulsion laser en fonction de la tension d'alimentation à  $0^\circ\text{C}$

FIGURE III.2.12 – Fonctionnement du laser à basse température

fonctionnement satisfaisant de la source jusqu'à un rapport cyclique de 48 %. Cependant, il n'a pas été possible de faire fonctionner la source en continu. C'est pourquoi une autre source EC-QCL basée sur une nouvelle puce a été réalisée.



## III.3. Système EC-QCL en fonctionnement continu

### III.3.1 Caractéristiques de la puce

La deuxième source réalisée est basée sur un QCL émettant à  $7,5 \mu m$ . Cette puce, n° 4747, a été développée par le III-V Lab qui a également conçu l'antireflet déposé sur la face avant pour pouvoir la mettre en œuvre en cavité étendue.

La zone active de la puce QCL est composée d'une alternance de couches en AlInAs et GaInAs qui composent respectivement les barrières électroniques et les puits quantiques. La conception du laser est du type « résonance à deux phonons » [101]. Le guide d'onde du QCL a été gravé par technique chimique (ion coupled plasma) puis une croissance de InP dopé avec du fer a été réalisée au-dessus du guide. Le dopage avec du fer permet d'obtenir une isolation électrique efficace en même temps qu'une bonne conduction thermique. Cette couche de InP dopé avec du fer sert donc d'isolant électrique et d'extracteur de chaleur, ce qui permet un fonctionnement continu du laser. La puce mesure 4 mm de long.

La face avant de la puce est munie d'un antireflet pour permettre le couplage entre les deux cavités. On peut obtenir une réflexion nulle en utilisant un revêtement monocouche sur une interface plane, avec une incidence normale. En prenant  $n_1$  l'indice d'un côté de l'interface et  $n_2$  l'indice de l'autre côté, le revêtement doit avoir un indice  $n_3$  et une épaisseur  $l$  tels que :

$$n_3 = \sqrt{n_1 \cdot n_2} \text{ et } l = \frac{\lambda}{n_3} \quad (\text{III.3.1})$$

Dans un QCL, l'onde n'est pas plane mais guidée. Cependant, les équations données en (III.3.1) constituent une approximation suffisante pour notre application. L'indice de réfraction des différents matériaux utilisables a été mesuré par le III-V Lab. Ces mesures ont ensuite servi à déterminer les réflexions résiduelles que l'on peut obtenir avec ces matériaux. La Figure III.3.1 montre les résultats obtenus pour l'alliage  $\text{TiO}_2$  sur des substrats en InAs et GaAs. L'indice de réfraction du  $\text{TiO}_2$  à  $7,5 \mu m$  est de 1,8. La réflexion

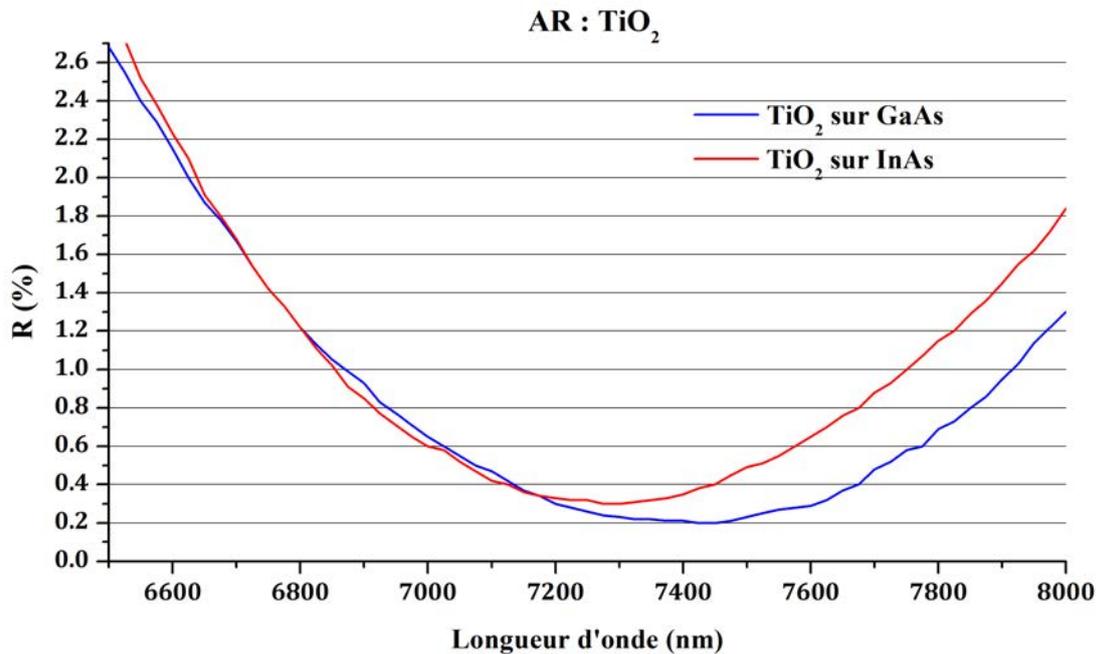


FIGURE III.3.1 – Réflexion résiduelle de la couche de  $\text{TiO}_2$  déposée sur InAs (rouge) et GaAs (bleu) mesurée par le III-V Lab. [4].

résiduelle est, avec les deux substrats, inférieure au pourcent entre  $6,85$  et  $7,8 \mu\text{m}$ . C'est cet alliage qui a été utilisé comme antireflet, puisque l'étude théorique a montré qu'il fallait une réflexion résiduelle de cet ordre pour obtenir un accord suffisamment large. La valeur du coefficient de réflexion de la face avant considérée pour les simulations est  $R_2 = 0,5\%$ .

Le fonctionnement du laser est testé avant et après déposition de l'antireflet (AR). Cela permet de vérifier que le laser change bien de comportement après le dépôt. Ces caractéristiques sont présentées dans la Figure III.3.2. On voit que la dépendance courant-tension dans la puce reste inchangée. En revanche, comme l'antireflet augmente les pertes de la cavité Fabry-Perot, il faut un courant plus important pour compenser les pertes : le seuil d'émission augmente. Si on considère la puissance émise, cela se traduit par un décalage de la courbe de puissance.

### III.3.2 Premier montage

J'ai réalisé un premier montage à partir des éléments utilisés pour la source à  $4,5 \mu\text{m}$ . La nouvelle puce FP QCL est placée dans le LLH modifié et est mise en oeuvre à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ). Pour adapter le montage à la nouvelle longueur d'onde, le réseau

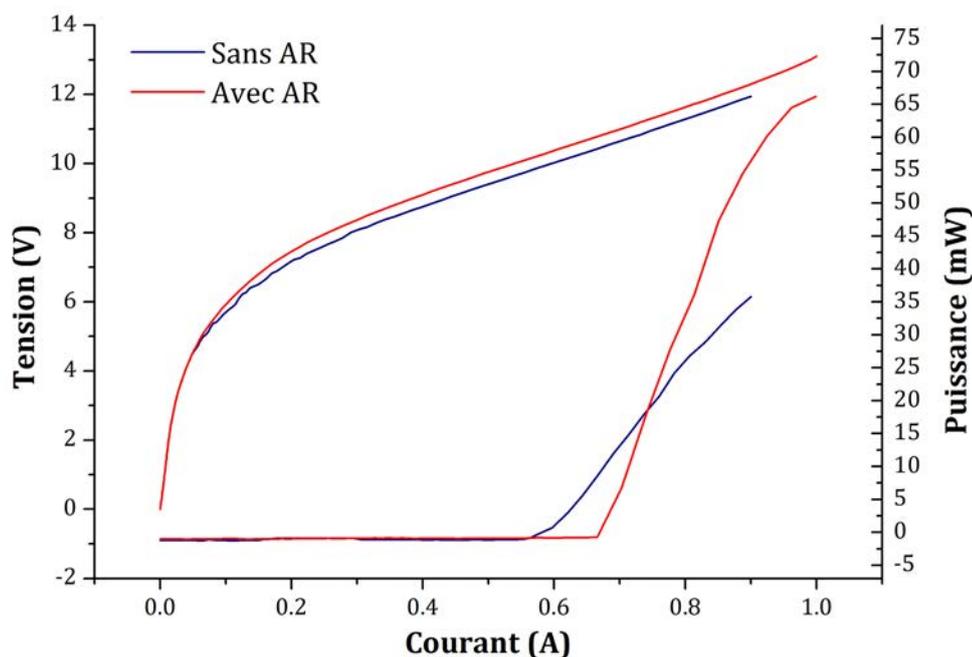


FIGURE III.3.2 – Caractéristiques courant-tension et courant-puissance de la puce n° 4747 à  $7.5 \mu m$  réalisées par le III-V Lab. avant et après dépôt de l’antireflet [4].

a été remplacé par un réseau de chez Horiba, blazé à  $8 \mu m$  avec 150 traits/mm et de dimensions  $34 \times 34 \times 10 \text{ mm}^3$ . La face réfléchissante est munie d’un revêtement or, ce qui permet de renvoyer 80 % de l’énergie diffractée dans l’ordre 1. L’angle du réseau pour la nouvelle longueur d’onde de travail est de  $34,22^\circ$ . Le support de réseau monté sur la platine de rotation a été rapproché du laser QCL pour faciliter l’alignement. La cavité externe mesure désormais 15 cm de long.

Le support de lentille a également été changé pour mettre en place une lentille plus adaptée à la longueur d’onde de travail. Cette lentille (Thorlabs, C036TME-F) est asphérique avec un diamètre utile de 5 mm, une focale de 4 mm et une épaisseur au centre de 2,5 mm. L’épaisseur de la lentille fait que la distance de travail effective entre la face avant de la puce QCL et la face plane de la lentille, est légèrement inférieure à la focale : 3,05 mm. La lentille est en Black Diamond, un matériau à base de germanium (28%), d’antimoine (12%) et de sélénium (60%) [103]. Une épaisseur de 2,5 mm de ce matériau transmet plus de 99 % du rayonnement à la longueur d’onde du laser. La lentille est également munie d’un revêtement antireflet conçu pour minimiser la réflexion à l’entrée de la lentille pour des longueurs d’ondes de 8 à  $12 \mu m$ . La lentille est incluse dans une monture que l’on visse dans un support (Thorlabs, LMRA6). Ce support permet de fixer la lentille

à un ensemble de deux platines micrométriques qui servent à l'alignement horizontal et vertical de la lentille.

Le détecteur InSb, très adapté pour des longueurs d'onde autour de  $4\ \mu m$ , ne permet pas de détecter un signal à  $7,5\ \mu m$ . Il a donc été remplacé par un détecteur HgCdTe (MCT) (Fermionics, modèle PV-12-200-HS) adapté pour des mesures entre  $7\ \mu m$  et  $12\ \mu m$ .

Dans un premier temps, le laser QCL est alimenté via le LDD 100 et le générateur d'impulsion. Le rapport de fonctionnement est de 4 % avec des impulsions de 200 ns. La tension d'alimentation est  $U_{QCL} = 12,70\ V$  et le courant moyen est  $I_{QCL} = 24\ mA$ . L'alignement est effectué de la même façon que pour le système impulsionnel à  $4,5\ \mu m$  : une fois le faisceau laser collimaté, le réseau est partiellement aligné en utilisant une diode rouge, puis le système EC-QCL est mis en œuvre en mode impulsionnel. Le rapport de fonctionnement est alors progressivement augmenté en allongeant les impulsions. A chaque fois, il faut optimiser l'alignement pour conserver l'accord le plus large possible. L'objectif est d'obtenir un accord large en fonctionnement quasi-continu, avec des impulsions longues (de l'ordre de 100 ms) et un rapport de fonctionnement élevé ( $> 95\ %$ ). De cette façon, lorsqu'on passe à un mode d'alimentation continu de la puce QCL, il y a suffisamment de rétroaction optique pour permettre le fonctionnement du laser.

#### III.3.2.1 Mesure de la longueur d'onde émise

La longueur d'onde émise est mesurée en enregistrant le spectre d'émission de la source, pour un angle donné, avec un spectromètre FTIR JASCO 6300 fv sous vide. Ce spectromètre est mieux résolu que le spectromètre Oriol précédemment utilisé, avec une résolution maximale de  $0,07\ cm^{-1}$ . Une telle résolution sera utile pour résoudre les pas en longueur d'onde lorsqu'on accorde la source par rotation du réseau.

Le spectromètre FTIR comporte une lampe large bande ainsi que deux détecteurs : un MCT et un TGS (pour *Triglycine sulfate* : Sulfate de triglycine), ce qui permet d'enregistrer des spectres de molécules gazeuses sur le domaine  $350-7800\ cm^{-1}$ . Par ailleurs, une fenêtre permet de coupler le spectromètre à une source extérieure. On peut alors obtenir le spectre d'émission de la source externe, en l'occurrence le laser EC-QCL. Pour envoyer le faisceau infrarouge de la source EC-QCL dans le spectromètre FTIR, on utilise un système de miroirs pour amener le faisceau à la hauteur de la fenêtre d'entrée du spectromètre. L'alignement des miroirs est réalisé à rebours, vers le laser en cavité étendue, à l'aide du laser d'alignement du spectromètre FTIR (voir Figure III.3.3). Le faisceau rouge sort par la fenêtre du spectromètre FTIR puis est réfléchi vers un périscope réalisé avec

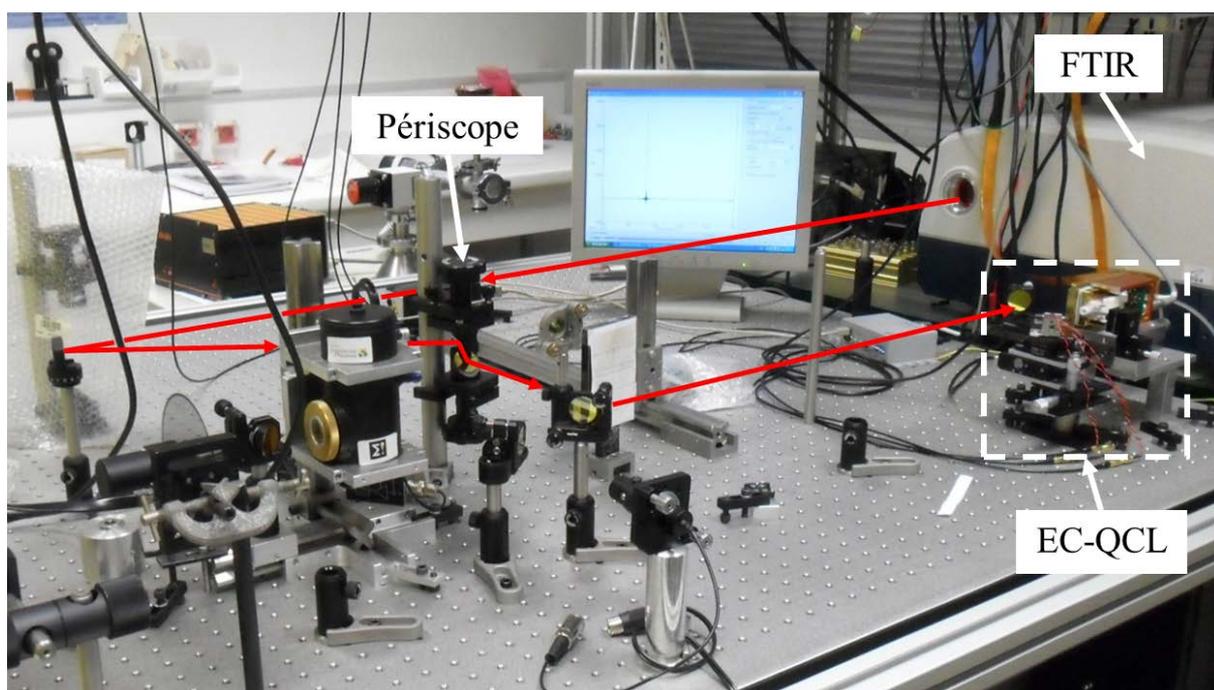


FIGURE III.3.3 – Alignement des miroirs pour envoyer le faisceau infrarouge dans le spectromètre FTIR.

deux miroirs plans placés l'un au-dessus de l'autre. Le miroir supérieur renvoie le faisceau vers le miroir inférieur qui le réfléchit vers une lame séparatrice en ZnSe, placée sur l'axe optique, qui permet la superposition des faisceaux rouge et infrarouge. L'acquisition d'un spectre peut être déclenchée soit via le logiciel dédié (Spectra Measurements, JASCO) soit via un interrupteur présent sur la face avant. On peut automatiser l'acquisition de spectres en utilisant un relais placé aux bornes de l'interrupteur. L'acquisition de spectres est déclenchée par un programme Labview, présenté au paragraphe III.3.2.2, qui pilote un module d'acquisition PXI-7841R (plateforme d'instrumentation ouverte sur PC) de National Instruments. Cette carte comporte un module FPGA (pour *field-programmable gate array* : réseau de portes programmables *in situ*). Le boîtier PXI est relié à un boîtier qui comporte huit entrées analogiques, huit sorties analogiques et quatre sorties numériques. L'interrupteur du spectromètre JASCO est relié à l'une des sorties numériques du module FPGA via un relais LAA110. Pour fermer l'interrupteur et déclencher l'acquisition de spectres, on envoie une impulsion au relais LAA110 via la sortie numérique du FPGA.

Les paramètres d'acquisition des spectres (résolution, nombre de balayages additionnés, largeur du spectre en nombre d'onde...) sont définis manuellement avant une série

d'enregistrements à l'aide du logiciel Spectra Measurements.

### III.3.2.2 Etude de l'accord spectral de la source EC-QCL

La figure III.3.4 présente les spectres d'émission enregistrés à  $20^\circ\text{C}$  sur l'ensemble de la plage d'accord du laser EC-QCL. En mode impulsionnel (Figure III.3.4a), le laser fonctionne à un taux de répétition de 98 % (donc en mode quasi-continu) avec des impulsions de  $10\ \mu\text{s}$ , et une tension d'alimentation de 12,70 V. On obtient un accord sur  $43\ \text{cm}^{-1}$ . Cet accord est 30 % moins important que celui attendu d'après les simulations pour ce système ( $\sim 60\ \text{cm}^{-1}$ ). Ceci peut être lié à un alignement imparfait de la source. Néanmoins, le passage à un mode de fonctionnement continu est possible.

En mode continu, avec un courant d'alimentation de 485 mA, l'accord spectral de la source est fortement réduit (Figure III.3.4b). En effet, en mode continu, on observe un accord sur  $29\ \text{cm}^{-1}$  au-delà desquels le laser n'émet plus. L'accord en mode de fonctionnement continu ne représente que les deux tiers de l'accord en mode impulsionnel. Cet écart peut s'expliquer par le fait que, en mode impulsionnel, le laser reçoit plus de courant sur un temps plus court. Cela permet de mieux compenser les pertes du système par rapport au mode de fonctionnement continu. Les pertes étant moins bien compensées en régime continu, le système cesse d'émettre plus vite lorsque l'on accorde sur la courbe de gain du QCL Fabry-Perot.

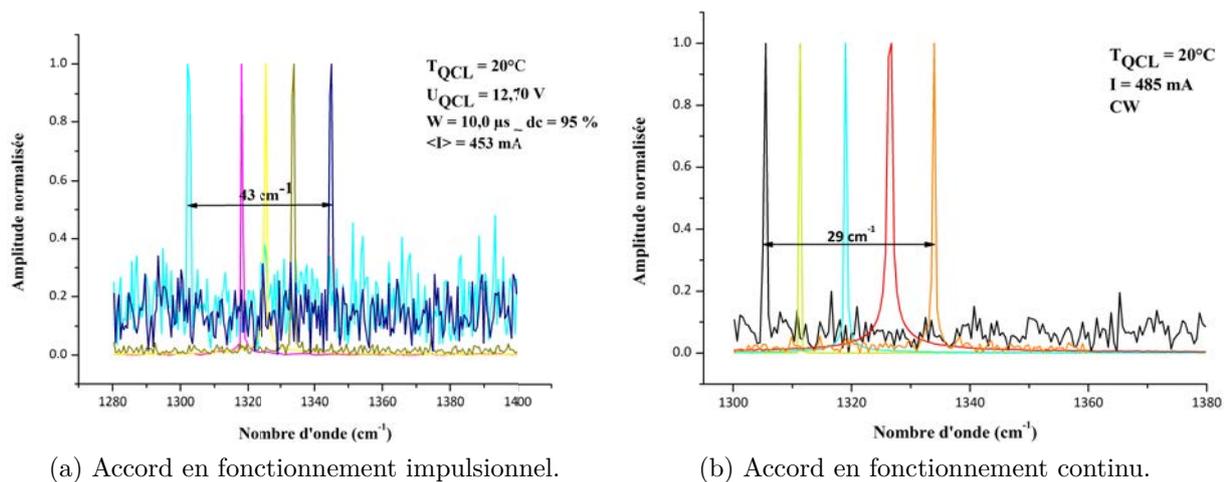


FIGURE III.3.4 – Accord de la source EC-QCL à  $7,5\ \mu\text{m}$  obtenu avec le premier montage.

Les spectres présentés dans la Figure III.3.4 montrent que l'émission laser a une lar-

leur spectrale inférieure à la résolution du spectromètre FTIR utilisé ( $0,07\text{ cm}^{-1}$ ). Le spectromètre JASCO ne permet pas de déterminer la largeur spectrale de la raie laser avec précision. La méthode généralement utilisée pour réaliser cette mesure consiste à réaliser avec le laser des mesures sur une raie d'absorption fine d'une molécule simple pour des pressions de plus en plus faibles. Cette méthode a été utilisée pour la caractérisation de la source de Daylight Solution Inc. et a été présentée au paragraphe II.1.2.2. Cependant, cette technique nécessite d'avoir un accord suffisamment fin pour pouvoir décrire la raie d'absorption, ce qui n'est pas le cas ici. On ne peut donc pas mesurer la largeur spectrale de la raie laser.

Pour étudier plus précisément l'accord spectral de la source EC-QCL, il faut un grand nombre de spectres avec le spectromètre FTIR sur toute la plage d'accord du laser en mode d'émission continue. Pour cela, j'ai développé, en collaboration avec Raphaël Vallon, un programme d'acquisition de spectres d'émission du laser avec le spectromètre JASCO. Ce programme développé sous Labview permet de déclencher l'acquisition avec le spectromètre FTIR comme décrit au III.3.2.1 et de piloter la platine de rotation du réseau pour accorder le laser. La platine de rotation est commandée par le contrôleur C-862 relié au PC par une liaison RS232. Pour pouvoir communiquer avec le contrôleur C-862, j'ai réalisé des pilotes Labview intégrant chacun une commande du contrôleur pour pouvoir, entre autre, faire tourner la plateforme et connaître la position angulaire de la platine.

La face avant présentée Figure III.3.5 de l'instrument virtuel Labview développé permet de définir les positions de départ et d'arrêt de la platine de rotation ainsi que le nombre de spectres que l'on veut enregistrer et la destination des enregistrements. L'acquisition est déclenchée par un bouton. Une fois le bouton activé, le programme détermine le pas angulaire entre deux mesures. La platine de rotation est alors pivotée jusqu'à l'angle de départ et un premier spectre est enregistré avec le spectromètre JASCO. Puis, l'angle du réseau est changé pour une nouvelle mesure. La position du réseau ainsi que le nombre de mesures effectuées sont affichés sur la face avant du programme.

Une série de 1000 spectres a été réalisée sur la plage d'accord du laser fonctionnant en mode continu. Les spectres ont ensuite été traités avec une routine Matlab, écrite par Frédéric Mauguère, qui permet d'extraire la longueur d'onde du maximum du pic d'émission ainsi que son amplitude. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III.3.6. On observe un accord par pas, en accord avec les résultats donnés par les simulations, bien que les pas expérimentaux soient irréguliers, contrairement à la simulation. Le calcul de l'écart expérimental entre deux nombres d'onde émis donne deux valeurs prépondé-

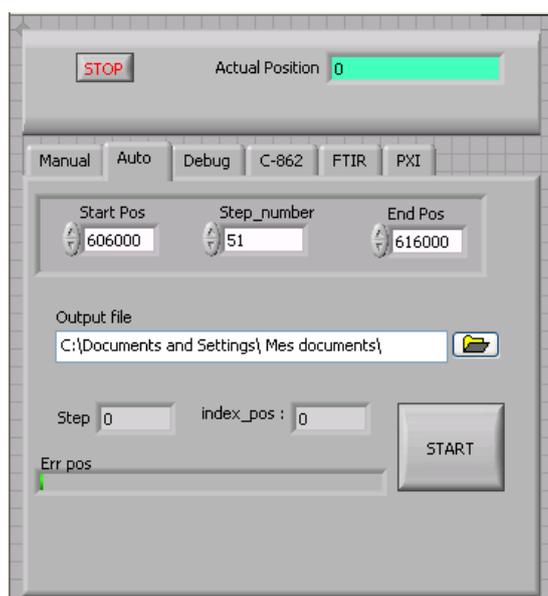


FIGURE III.3.5 – Face avant du programme utilisé pour caractériser l'accord de la source EC-QCL à  $7,5 \mu m$ .

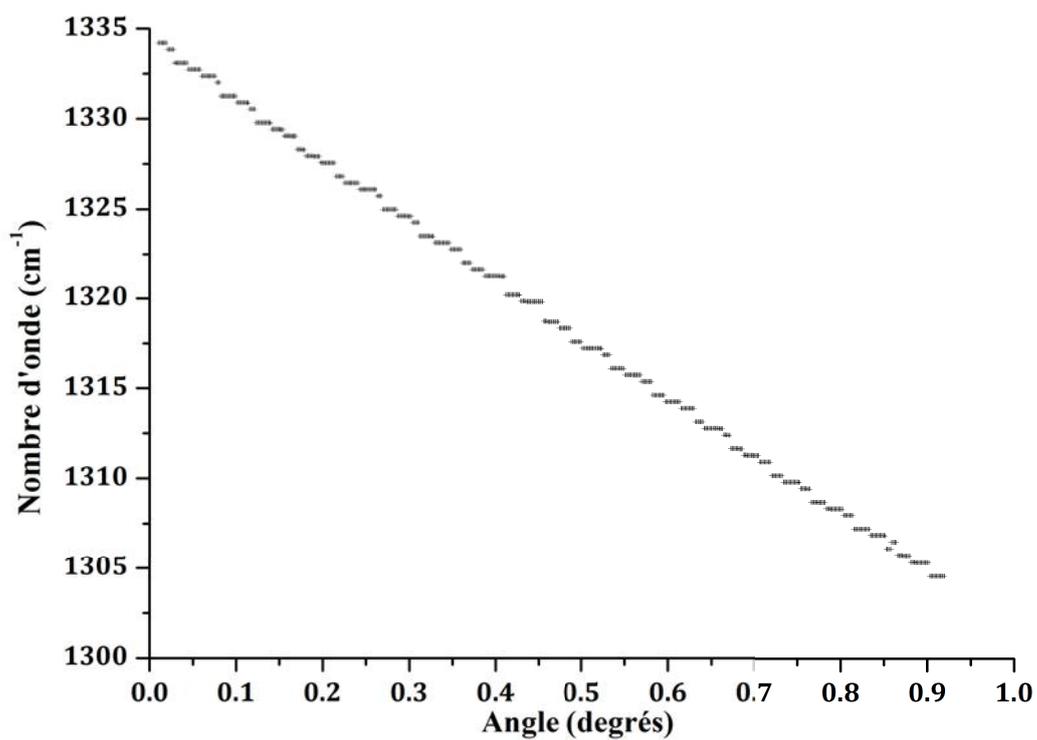


FIGURE III.3.6 – Accord expérimental du laser EC-QCL à  $7,5 \mu m$  en fonctionnement continu.

rantes :  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,75 \text{ cm}^{-1}$ . La première valeur est proche de l'intervalle spectral libre de la puce calculé avec le modèle ( $0,38 \text{ cm}^{-1}$ ). La seconde est proche du double de l' $\text{ISL}_{\text{FP}}$ . Donc l'accord expérimental se fait bien sur les longueurs d'onde pour lesquelles il y a recouvrement partiel du peigne des modes de la puce Fabry-Perot et du peigne des modes de cavité étendue. Cependant, le recouvrement entre les peignes ne se produit pas forcément sur des modes successifs, ce qui explique que le pas d'accord prend deux valeurs principales. On peut supposer que cela vient d'un manque de rétroaction pour les modes qui ne sont pas émis. Ce manque de rétroaction est probablement dû à un alignement encore insuffisant. Ceci permet également d'expliquer l'écart observé entre l'accord expérimental et celui obtenu avec le modèle.

### III.3.3 Deuxième montage

Les simulations faites en utilisant les paramètres du montage permettent d'envisager un accord sur  $60,4 \text{ cm}^{-1}$  de la source EC-QCL. Or, l'accord en mode est réduit de 30 % par rapport aux estimations. Pour expliquer la différence avec l'accord expérimental, il faut reprendre le modèle en recherchant le paramètre qui diffère par rapport à l'expérience. L'étude théorique a montré que les paramètres qui ont le plus d'influence sur l'accord obtenu sont l'antireflet et le produit du couplage entre les deux cavités par la transmission de la lentille. La réflexion résiduelle de l'antireflet est bien connue : c'est donc le deuxième paramètre qui pose problème dans la réalisation de la cavité étendue. En effet, les calculs donnent un accord sur  $\sim 43 \text{ cm}^{-1}$  avec  $\gamma T_L = 0,22$  au lieu de 0,7. Or, la transmission de la lentille est élevée pour la longueur d'onde de travail. Donc le couplage entre la puce et la cavité externe n'est pas bon.

#### III.3.3.1 Réduction de la cavité externe

Il est possible que l'alignement du système ne soit pas suffisant ce qui induit trop peu de rétroaction pour permettre un accord plus large. Cependant, il n'a pas été possible d'élargir la gamme des nombres d'onde émis en ajustant l'alignement du système.

Pour exclure totalement la possibilité d'un mauvais alignement du système, la cavité externe a été réduite. Les éléments du premier montage étant trop imposants pour pouvoir rapprocher davantage le réseau de la puce QCL, l'ensemble des éléments qui permettent de positionner le réseau a été remplacé. Le montage est présenté dans la Figure III.3.7. Le support du réseau a été remplacé par une monture piezoélectrique trois axes mo-

dèle ASM003 de Thorlabs. Cette monture est fixée sur une platine de rotation motorisée (Thorlabs, modèle CR1/M-Z7) au moyen d'une cale à laquelle est rattaché le miroir de renvoi. Cette platine, beaucoup moins encombrante que la première, permet une rotation à  $360^\circ$ , avec une précision de  $10,6 \mu\text{rad}$  grâce à l'asservissement de la position. Dans l'optique d'utiliser plus tard ce montage pour accorder plus finement la source, la platine de rotation est fixée sur une platine de translation à moteur pas à pas piezoélectrique (PI, modèle PP-30). Cet élément offre une course 30 mm avec une résolution de  $0,1 \mu\text{m}$  en boucle fermée. La nouvelle cavité mesure 11 cm. Les réglages du nouveau support du réseau n'offrent pas la possibilité de modifier l'orientation des traits du réseau. L'ensemble du montage est donc placé sur une plateforme (Thorlabs, modèle APY002/M) qui permet un basculement dans le plan orthogonal à l'axe optique avec une précision micrométrique. Enfin, le réseau étant désormais trop lourd pour le support, il a été coupé de sorte à obtenir un barreau de  $34 \times 8 \times 10 \text{ mm}^3$ .

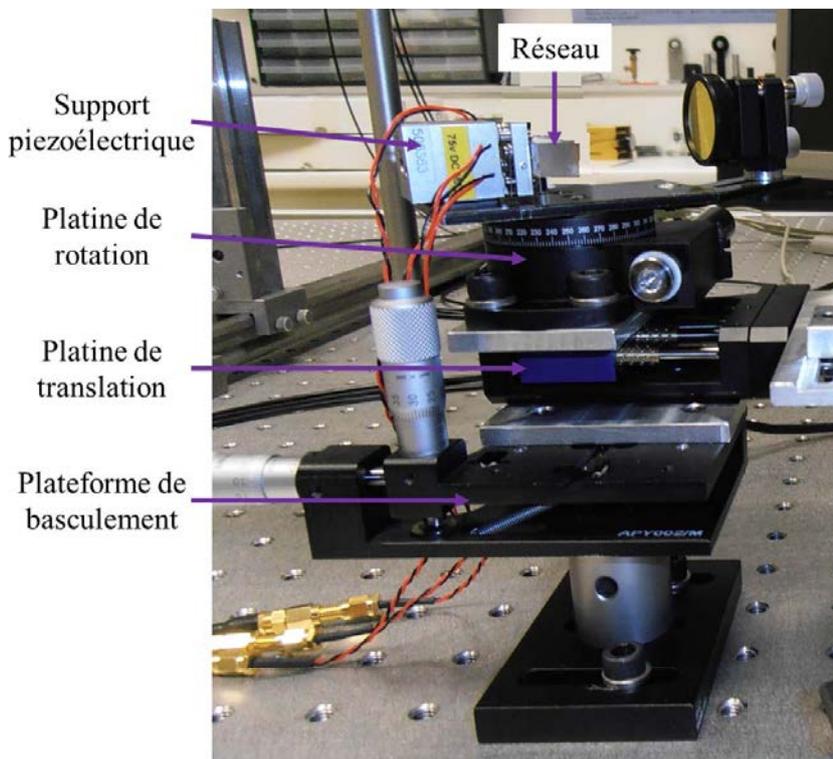


FIGURE III.3.7 – Le nouveau support de réseau une fois les éléments assemblés.

Avec ce montage, il n'a pas été possible d'obtenir un accord meilleur que celui obtenu précédemment. De plus, le nouveau support de réseau est plus sensible aux vibrations, ce qui rend plus difficile l'obtention de la rétroaction.

### III.3.3.2 Effet de la lentille

Une autre source possible du mauvais couplage entre la puce et la cavité externe est que le faisceau ne soit pas totalement collecté par la lentille. L'ouverture numérique de la lentille est donnée par le produit de l'indice du matériau de la lentille par le sinus de l'angle fait par le rayon le plus écarté de l'axe optique, partant du foyer de la lentille, qui entre dans la lentille. Comme le diamètre de la lentille est faible par rapport à sa focale, son ouverture numérique n'est peut être pas assez grande pour collecter tout le faisceau sortant de la puce. En effet, le guide d'onde de la puce a une section de  $2 \times 8 \mu\text{m}^2$ . Ces dimensions font que le faisceau en sortie du QCL Fabry-Perot est fortement divergent.

Une mesure approximative de la taille du spot après la lentille de collimation donne un diamètre de 5 mm, ce qui correspond exactement au diamètre de la lentille. Cette observation va dans le sens d'un faisceau partiellement coupé à l'entrée de la lentille. J'ai donc estimé la taille du faisceau à l'entrée de la lentille à partir des paramètres de la puce. Le guide d'onde étant rectangulaire, le faisceau en sortie du guide est une ellipsoïde avec un grand axe orthogonal au petit côté de la section du guide et un petit axe orthogonal au grand côté de la section du guide. La puce et le réseau sont placés de telle façon que le faisceau est le plus divergent suivant l'axe (Ox) orthogonal aux traits du réseau et à l'axe optique. Le faisceau est beaucoup moins divergent suivant l'axe (Oy) orthogonal à (Ox) et à l'axe optique (axe (Oz)).

En utilisant le modèle des faisceaux gaussiens, le waist du spot laser à une distance  $z$  de la face avant de la puce est donné par :

$$W(z) = W_0 \sqrt{1 + \left( \frac{\lambda z}{\pi W_0^2} \right)^2} \quad (\text{III.3.2})$$

où  $W_0$  est le waist à la sortie du guide c'est-à-dire le demi-côté de la section du guide. On peut donc calculer la largeur du spot suivant les axes Ox et Oy définis pour le système. Avec la lentille de 4 mm, on obtient une largeur de faisceau sur la lentille de 14,6 mm suivant l'axe Ox et 3,6 mm suivant l'axe Oy. Le diamètre de la lentille est donc trop petit pour collecter tout le rayonnement issu de la puce QCL. Deux solutions s'offrent alors pour augmenter l'ouverture numérique de la lentille : utiliser une lentille de plus grand diamètre ou de plus courte focale. Pour limiter l'encombrement à proximité du LLH, j'ai choisi de réduire la focale de la lentille de collimation.

La nouvelle lentille (Thorlabs, 390037-F) possède les mêmes caractéristiques que la première lentille en ce qui concerne les dimensions, le matériau et l'antireflet. C'est une

lentille asphérique avec une focale de 1,873 mm. La lentille étant épaisse (2,50 mm), la distance de travail est réduite à 0,723 mm. La taille du spot laser sur la lentille est estimée à 3,5 mm suivant l'axe Ox et 0,9 mm suivant l'axe Oy. Donc le faisceau sera entièrement collecté par la lentille.

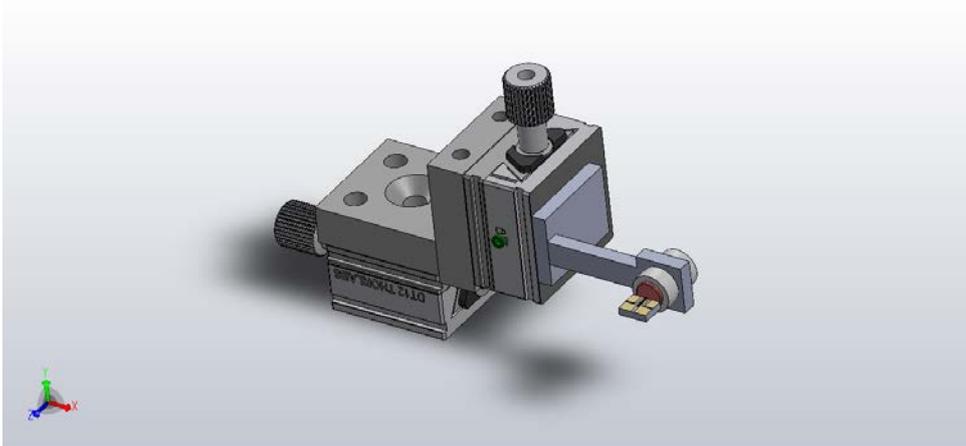
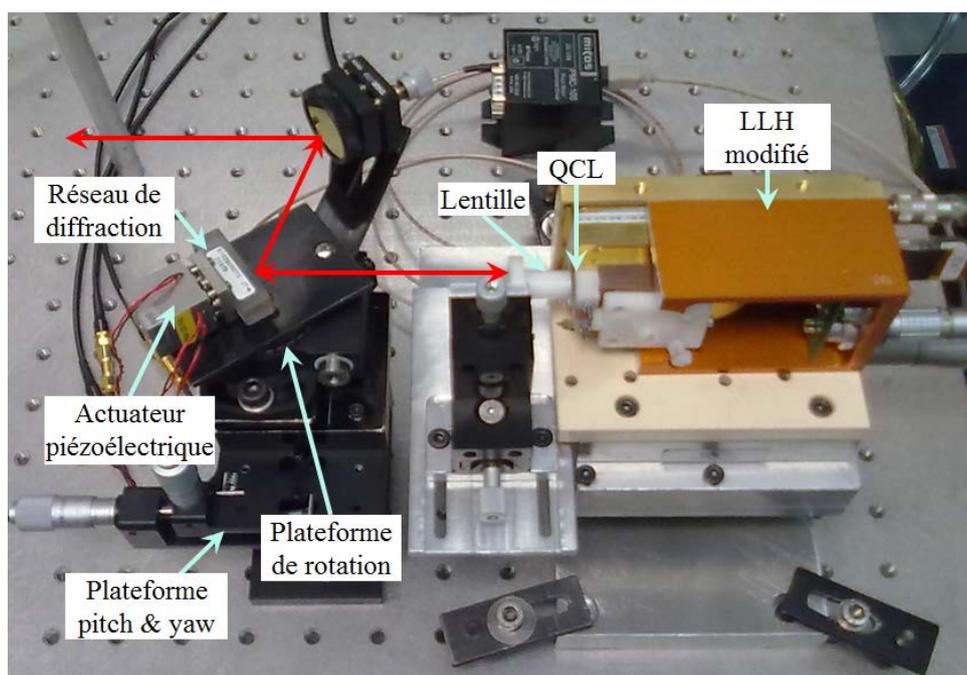


FIGURE III.3.8 – Montage de la lentille de collimation.

Contrairement à la lentille de focale 4 mm, cette lentille n'est pas insérée dans une monture. En effet le rebord de la monture empêche d'approcher suffisamment la lentille de la face avant du QCL. Le montage de la lentille est représenté dans la Figure III.3.8. Pour maintenir la lentille en place, on utilise un tube en téflon conçu spécialement pour cette application. Le tube possède un diamètre intérieur de 5 mm. A l'extrémité du tube, le diamètre intérieur est élargi à 5,5 mm sur 1,5 mm de profondeur. La lentille possédant un diamètre extérieur de 5,5 mm, elle est maintenue dans le tube. Ainsi, la lentille dépasse du tube, ce qui permet de l'approcher de la puce QCL sans être gêné par la monture. Le tube contenant la lentille est fixé par une tige à un ensemble de deux platines de translations micrométriques (Thorlabs, modèle DT12XZ) qui servent à positionner la lentille par rapport à l'axe optique. La tige permet de déporter les platines de positionnement de la lentille pour pouvoir approcher au plus près de la puce avec la lentille. La focale de la lentille étant très courte, il a fallu couper la face avant du boîtier LLH pour enlever la face avant et ainsi pouvoir collimater le faisceau laser. Le nouveau montage (Figure III.3.9) en cavité étendue mesure 10,6 cm de long. La mise en œuvre du système se fait de la même façon que précédemment.

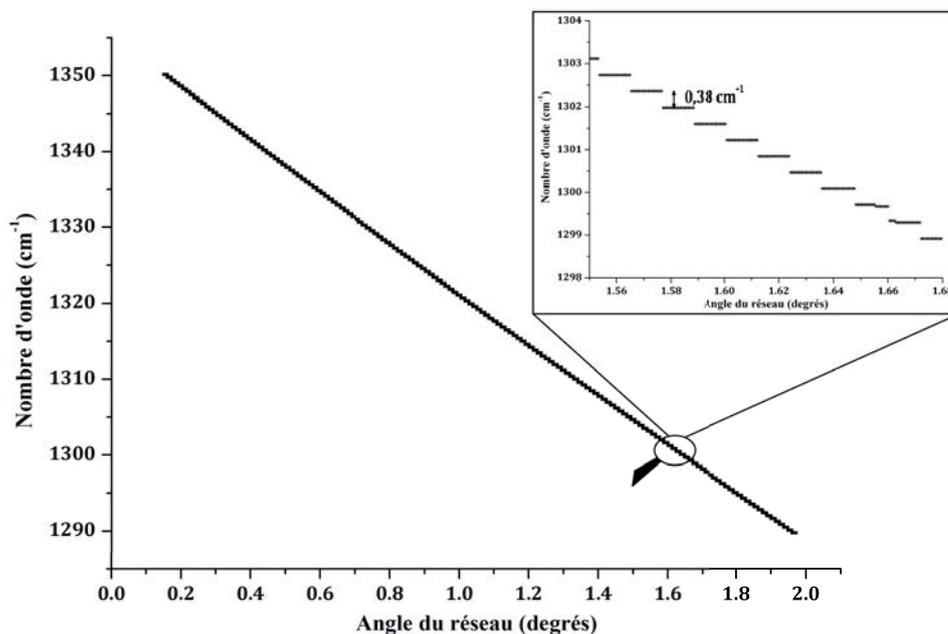
FIGURE III.3.9 – Deuxième version de la source EC-QCL à  $7,5 \mu\text{m}$ .

### III.3.3.3 Résultats

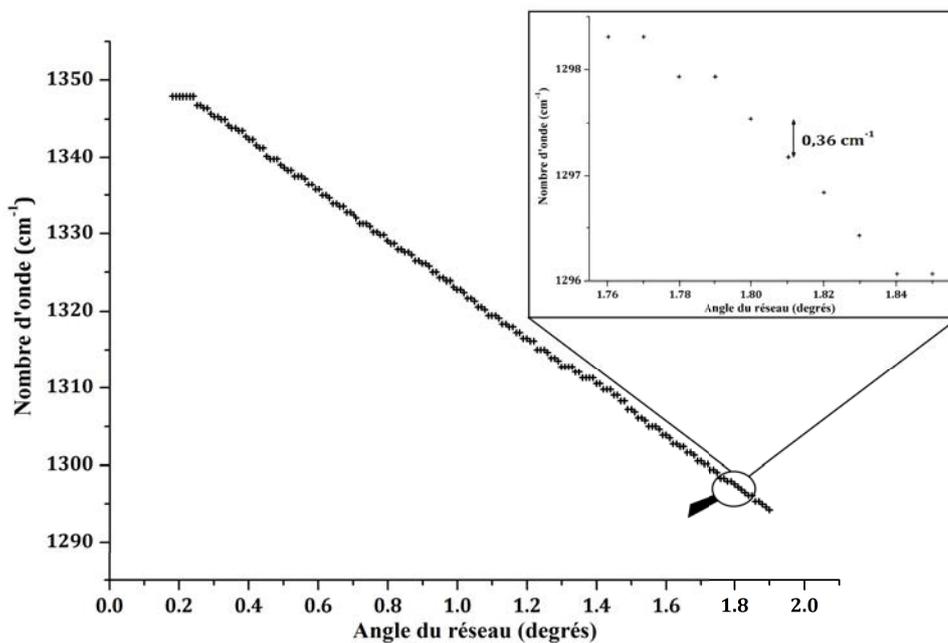
#### III.3.3.3.1 Accord de la source

Le programme Labview présenté en III.3.2.2, et développé pour étudier la source, a de nouveau servi à mesurer la longueur d'onde émise en fonction de l'angle de rotation du réseau. J'ai auparavant modifié le programme pour piloter la nouvelle platine de rotation. Le laser EC-QCL développé fonctionne à température ambiante et en régime continu (485 mA,  $20^\circ\text{C}$ ). Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure III.3.10a et comparés à l'émission en nombre d'onde obtenue avec le modèle à partir des caractéristiques du montage (Figure III.3.10b). On observe le comportement attendu d'après le modèle, avec un émission par pas. La courbe simulée est légèrement plus régulière que la courbe expérimentale parce que les sauts de mode ne se produisent pas toujours systématiquement. Toutefois, on observe expérimentalement une bonne reproductibilité de la longueur d'onde émise en fonction de l'angle du réseau.

Le laser est accordable sur  $57 \text{ cm}^{-1}$  de  $1293 \text{ cm}^{-1}$  à  $1350 \text{ cm}^{-1}$  (Figure III.3.10a). Cet accord est obtenu en balayant un angle de  $1,75^\circ$  avec le réseau de diffraction. Ce résultat est en correspondance avec l'accord de  $60,4 \text{ cm}^{-1}$  prévu par le modèle (Figure III.3.10b). La légère différence observée peut être reliée à l'alignement vertical critique de la lentille de



(a) Accord par pas simulé ( $l_d = 4,00 \text{ mm}$ ,  $R_1 = R_3 = 0,8$ ,  $R_2 = 0,005$ ,  $l_e = 10,6 \text{ cm}$ ,  $\gamma T_L = 0,7$ ).



(b) Accord par pas expérimental.

FIGURE III.3.10 – Comparaison de l'accord de la source EC-QCL à  $7,5 \mu\text{m}$  avec l'accord simulé.

collimation sur ce montage. En effet, les calculs effectués donnent un résultat plus proche de l'expérience avec un paramètre de couplage  $\gamma T_L = 0,6$  au lieu de  $0,7$ . La différence sur l'accord peut également être due à l'incertitude sur l'indice du milieu amplificateur QCL.

Le pas expérimental moyen entre deux modes est de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$ . Cela concorde avec le pas simulé de  $0,38 \text{ cm}^{-1}$  obtenu avec le modèle et ce d'autant plus que la différence entre le pas expérimental et le pas théorique est inférieure à la résolution du spectromètre FTIR utilisé pour déterminer le nombre d'onde émis. Pour faire varier la longueur d'onde d'un mode d'émission au suivant, en effectuant un pas, il faut tourner le réseau de  $0,01^\circ$ .

De cette façon, il est possible de réaliser une mesure par pas pour enregistrer le spectre d'une molécule. L'accord par pas de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  de la source EC-QCL n'est pas assez fin pour enregistrer des spectres de petites molécules. Néanmoins, il est suffisant pour des mesures sur des molécules complexes avec des spectres d'absorption larges, sans signature fine dans l'infrarouge.

### III.3.3.3.2 Puissance émise

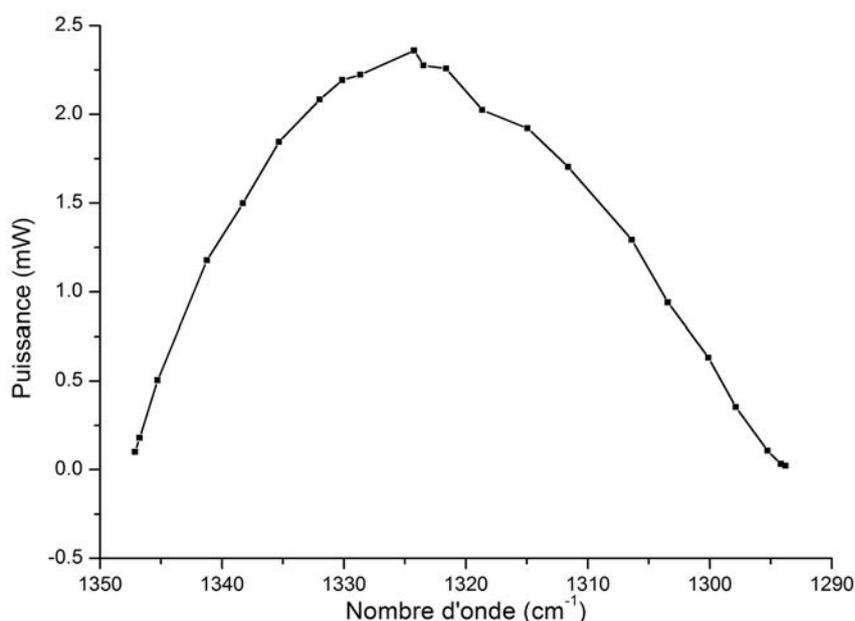


FIGURE III.3.11 – Puissance émise par le laser EC-QCL à  $7,5 \mu\text{m}$  au cours de l'accord.

J'ai poursuivi l'étude de la source en mesurant la puissance émise par le laser EC-QCL en fonction de la longueur d'onde d'émission. La puissance de la source à une longueur d'onde donnée va dépendre du gain du système pour cette longueur d'onde. Le résultat

des mesures de puissance est présenté en Figure III.3.11. La puissance émise varie avec la longueur d'onde avec de faibles puissances émises aux extrémités de la gamme d'accord de la source. Ce résultat est en correspondance avec un accord du système sur la courbe de gain de la puce QCL. La puissance est supérieure à 1 mW entre  $1343\text{ cm}^{-1}$  et  $1303\text{ cm}^{-1}$ . La puissance maximale de la source est de  $2,4\text{ mW}$  à  $\sim 1324,2\text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur reflète le fait que le QCL n'a pas été conçu pour produire une forte puissance. Néanmoins, la puissance de la source est suffisante pour réaliser des spectres d'absorption de molécules complexes.

### III.3.3.3.3 Dimensions du faisceau

J'ai également mesuré le diamètre du faisceau laser à des distances variables du miroir de renvoi qui constitue la sortie de la source EC-QCL. Le diamètre est déterminé en visualisant le faisceau laser à l'aide d'une caméra CCD (Spiricon Pyrocam III-CA). Le résultat de ces mesures est présenté dans la Figure III.3.12. Le faisceau est elliptique, avec une plus forte divergence verticale. Le diamètre mesure 1,22 mm dans les deux directions à 31,5 cm du miroir de renvoi. La divergence verticale est de 2,8 mrad et la divergence horizontale de 2,5 mrad. Le laser réalisé présente donc un faisceau légèrement plus large que celui de la source commerciale mais moins divergent.

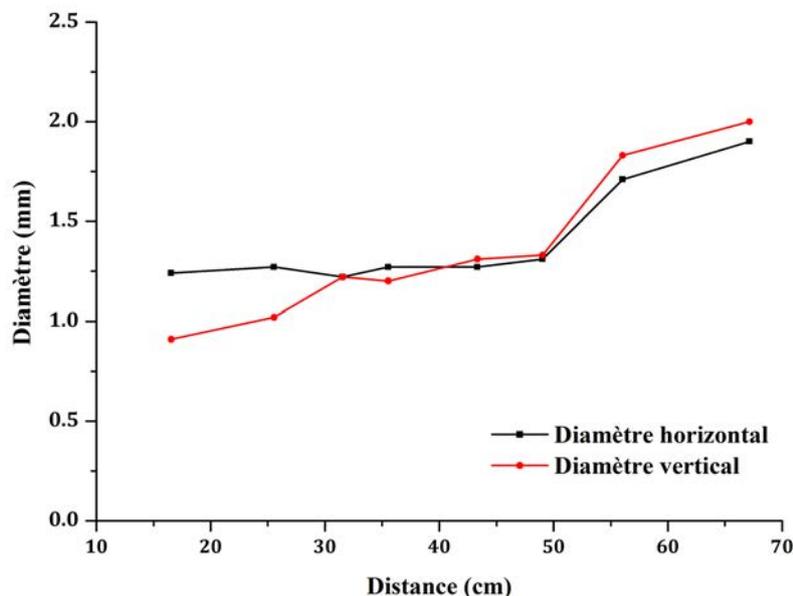


FIGURE III.3.12 – Dimensions du faisceau de la source EC-QCL émettant à  $7,5\ \mu\text{m}$  en fonction de la distance à la source.

### III.3.4 Application : spectres de molécules complexes

La source EC-QCL à  $7,5 \mu\text{m}$  a été associée à une cellule de 10 cm de parcours afin de vérifier l'adéquation de la source pour enregistrer des spectres de molécules complexes. Les spectres ont tout d'abord été enregistrés en tournant le réseau par pas puis en balayant en continu l'angle nécessaire pour accorder la source EC-QCL sur toute la gamme des nombres d'onde accessibles.

#### III.3.4.1 Méthode pas à pas

Le projet REI SELECTIF dans le cadre duquel a été réalisé la source prévoyait une application à l'enregistrement du spectre de l'acétone. Cette molécule présente un spectre large et sans signature fine aux alentours de  $7,5 \mu\text{m}$ .

##### III.3.4.1.1 Remplissage de la cellule

L'acétone est liquide à la pression atmosphérique et à température ambiante. Il faut donc le vaporiser avant de remplir la cellule pour pouvoir réaliser des mesures. La cuve de vaporisation utilisée a été rincée à l'alcool et à l'acétone puis pompée pour éliminer un maximum d'eau et ne pas polluer l'acétone étudié. L'acétone est ensuite versé dans la cuve de vaporisation que l'on plonge dans un récipient d'azote liquide afin de geler le liquide. Une fois cette opération réalisée, la cuve est à nouveau pompée pour éliminer l'air au-dessus du liquide. On retire alors la cuve de l'azote liquide pour laisser l'acétone revenir à température ambiante. Du fait de la faible pression qui règne dans la cuve après le pompage, l'acétone passe directement à l'état gazeux en se réchauffant. Une fois la pression atmosphérique rétablie dans la cuve, la sublimation cesse et le reste de l'acétone solide redevient liquide. La vapeur d'acétone présente au-dessus du liquide est utilisée pour remplir la cellule du spectromètre EC-QCL.

##### III.3.4.1.2 Spectre de l'acétone

Un premier spectre de l'acétone a été réalisé en utilisant le programme d'acquisition de spectres FTIR développé pour l'étude de la source EC-QCL à  $7,5 \mu\text{m}$ . Le programme décrit au III.3.2.2 a été modifié pour pouvoir enregistrer le signal délivré par le détecteur placé en sortie de la cellule. La source est accordée sur les modes de la puce Fabry-Perot, en tournant le réseau par pas de  $0,01^\circ$ . Le pas est défini en ajustant le nombre d'acquisitions sur la plage angulaire balayée par le réseau. Pour chaque acquisition, la position du réseau

est relevée, on enregistre le spectre FTIR de l'émission laser puis le signal transmis à travers la cellule. Pour chaque point, la longueur d'onde émise est déterminée à partir du spectre FTIR à l'aide de la routine Matlab utilisée lors de la caractérisation. Pour simplifier le traitement, un seul détecteur est mis en œuvre, ce qui évite d'avoir à prendre en compte des réponses différentes liées à l'utilisation de plusieurs détecteurs. Il faut donc réaliser deux séries de mesures pour obtenir un spectre de l'acétone avec la source EC-QCL : une fois avec la cellule vide et une autre après avoir injecté de l'acétone dans la cellule. Le rapport des deux séries de mesures permet d'obtenir le spectre de la molécule.

L'acétone absorbe autour de  $1365\text{ cm}^{-1}$ , avec un pic caractéristique à  $1363\text{ cm}^{-1}$ . Un spectre de 6 Torr d'acétone enregistré avec le spectromètre JASCO est présenté en encart de la Figure III.3.13. Comme la source EC-QCL ne peut pas être accordée au-delà de  $1350\text{ cm}^{-1}$ , il n'a pas été possible d'atteindre le pic à  $1363\text{ cm}^{-1}$ . Les mesures ont donc été effectuées sur l'aile de la bande d'absorption, à une pression relativement élevée pour s'assurer d'avoir une absorption suffisamment intense.

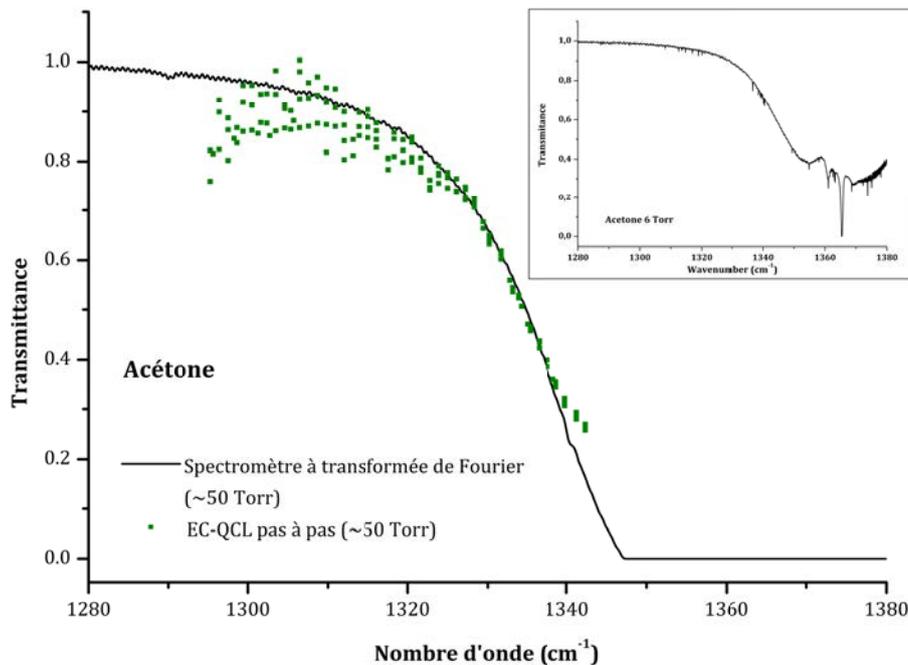


FIGURE III.3.13 – Spectre de l'acétone réalisé avec la méthode pas à pas. En encart : spectre de 6 Torr d'acétone réalisé avec un spectromètre FTIR.

La Figure III.3.13 montre le spectre de l'acétone enregistré avec le spectromètre EC-QCL, à une pression  $P = 50\text{ Torr}$ , en utilisant la méthode pas à pas. Ce spectre est comparé à un enregistrement réalisé avec le spectromètre JASCO sur la même quantité

d'acétone (courbe noire sur la Figure III.3.13). Bien que le spectre EC-QCL soit moins étendu en nombres d'onde que le spectre FTIR, on observe un assez bon accord entre les deux. Néanmoins, le temps d'acquisition avec cette méthode est très long à cause du temps nécessaire à l'acquisition du spectre d'émission laser à chaque pas. Il faut une heure pour réaliser des mesures sur 160 points pris sur l'ensemble de la gamme des nombres d'onde émis par le laser. Ce qui signifie que deux heures sont nécessaires pour obtenir le spectre. De plus, le spectre EC-QCL est assez bruité, surtout sur les bords. En effet, la rotation pas à pas du réseau induit une instabilité du laser aux extrémités de la gamme d'accord. Ce type de déplacement génère des vibrations qui font que l'alignement du réseau n'est plus optimal et donc les pertes du système sont plus difficilement compensées sur les bords de la plage d'accord.

### III.3.4.2 Méthode de rotation continue

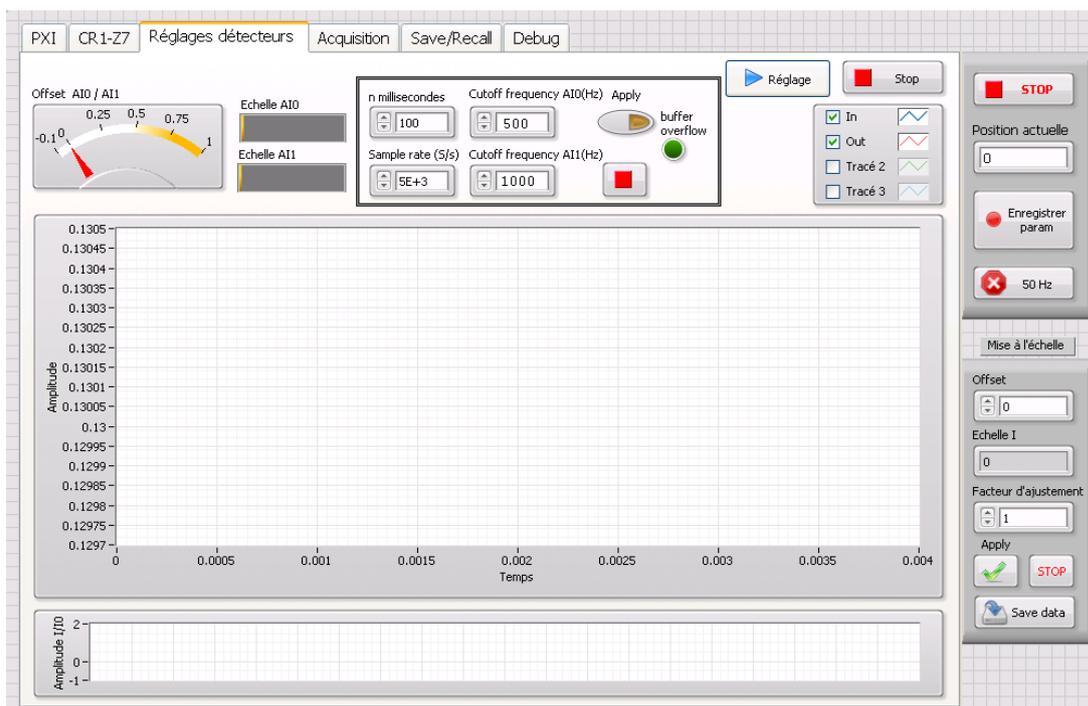
#### III.3.4.2.1 Spectre de l'acétone

En supprimant l'acquisition du spectre d'émission du laser EC-QCL avec le spectromètre FTIR, le temps d'acquisition sur l'ensemble de la plage d'accord de la source EC-QCL serait ramené à un quart d'heure. Néanmoins, cela n'éliminerait pas les problèmes d'instabilité liés à la rotation pas à pas du réseau. C'est pourquoi une deuxième méthode a été mise en place pour laquelle le réseau pivote en continu pour balayer l'ensemble des nombres d'onde disponibles. Pour réduire encore le temps nécessaire à l'obtention d'un spectre, le système de détection a été modifié pour inclure deux détecteurs MCT refroidis à l'azote liquide. On a alors deux voies : une référence et une voie permettant de mesurer le signal après absorption par le gaz étudié.

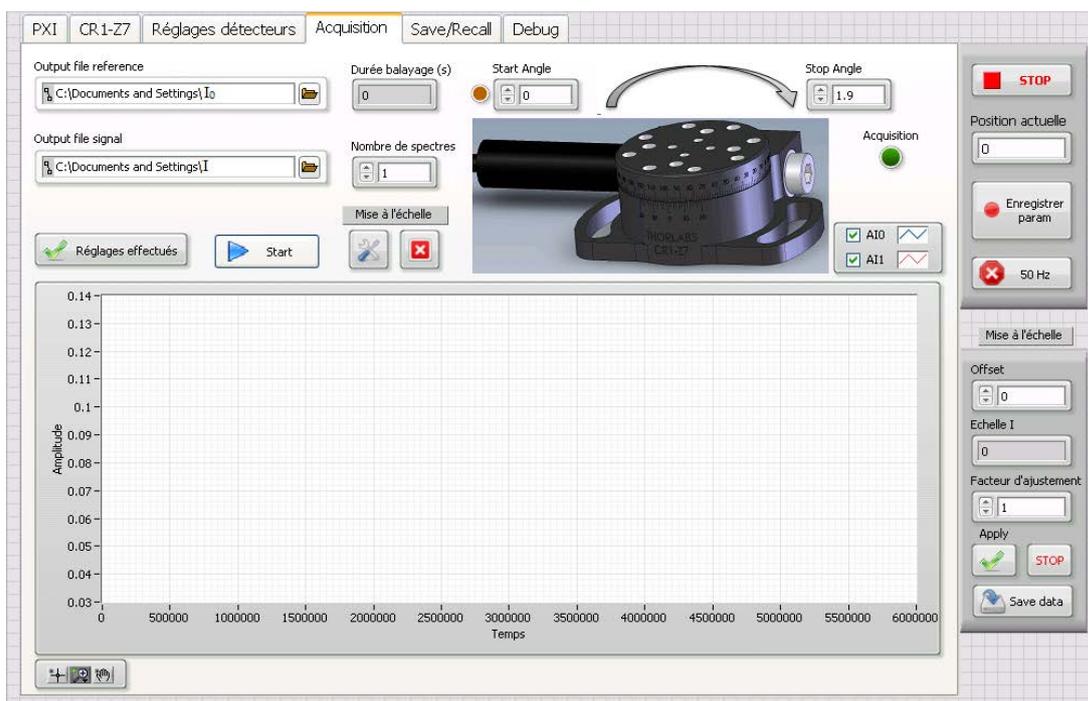
J'ai développé un nouveau programme Labview pour piloter la platine de rotation et acquérir les données. La face avant du programme est présentée Figure III.3.14. Les intensités vues par les détecteurs sont enregistrées en continu pendant la rotation du réseau. La fréquence émise par le système EC-QCL n'est plus mesurée avec le spectromètre FTIR de même que la position du réseau. L'emploi de deux détecteurs a nécessité la mise en place dans le programme d'une étape de mise à l'échelle (Figure III.3.14a) pour avoir la même intensité sur les deux voies lorsque la cellule est vide. De cette façon, la transmission de l'espèce gazeuse étudiée sera directement obtenue en divisant le signal par la référence. Cette étape comprend également un étage de filtre numérique passe-bas pour réduire le bruit des détecteurs.

Le réseau est pivoté de  $0^\circ$  à un angle d'arrêt  $\theta_f = 2,4^\circ$ . La référence et le signal sont

### III.3. SYSTÈME EC-QCL EN FONCTIONNEMENT CONTINU



(a) Étape de mise à l'échelle des signaux des deux voies



(b) Panneau pour le déclenchement des enregistrements

FIGURE III.3.14 – Face avant du programme Labview développé pour l'acquisition de spectres avec la méthode de rotation continue

enregistrés au cours du temps (Figure III.3.14b). Le laser émet pour des angles du réseau compris entre  $0,15^\circ$  et  $1,9^\circ$ . L'angle  $\theta_f$  est choisi volontairement plus grand que l'angle à balayer pour accorder le laser sur toute sa gamme d'émission. De cette façon, il ne sera pas nécessaire de considérer la décélération mais seulement l'accélération de la platine de rotation pour retrouver la position angulaire en fonction du temps lors du traitement, ce qui va simplifier les calculs. Pour assurer la répétabilité des mesures, l'angle du réseau est toujours ramené à  $0^\circ$  entre deux balayages. La vitesse de rotation est relativement lente ( $0,05^\circ/\text{s}$ ), afin d'éviter les vibrations provoquées par un arrêt trop brusque de la platine lié à une vitesse trop élevée.

Avec cette méthode et les paramètres de vitesse de rotation de la platine, la durée de balayage est de seulement 42 s. Ce temps d'acquisition réduit va permettre d'effectuer des enregistrements successifs dont le nombre est défini sur la face avant du programme (Figure III.3.14b). Ces enregistrements successifs seront additionnés par la suite lors du traitement. La faible durée de balayage va également limiter les instabilités et variations de comportement de la source EC-QCL liées aux éventuelles variations des conditions laboratoires.

Le programme d'acquisition fournit des données en fonction du temps. L'échelle en longueur d'onde des spectres et le calcul de la transmittance sont réalisés avec un troisième programme Labview que j'ai développé. Le profil de vitesse de la platine de rotation est un profil en trapèze, avec des coefficients d'accélération et de décélération identiques. Il est donc facile de retrouver l'angle en fonction du temps. Si on note  $a$  le coefficient d'accélération,  $V_{max}$  la vitesse de rotation,  $\theta_G$  l'angle du réseau et en fixant l'origine du temps au démarrage de la rotation, la position du réseau à un temps  $t$  est donnée par :

$$\begin{cases} \theta_G(t) = \frac{a t^2}{2} & \text{si } t \leq \frac{v_{max}}{a} \\ \theta_{G1}(t) = v_{max} t - \frac{v_{max}^2}{2a} & \text{si } t \geq \frac{v_{max}}{a} \end{cases} \quad (\text{III.3.3})$$

Le programme que j'ai développé permet de moyennner les spectres et utilise les équation (III.3.3) pour calculer l'échelle angulaire des enregistrements. Une fois l'échelle angulaire établie, les signaux moyennés sont échantillonnés en prenant un point tous les  $0,01^\circ$ . Chaque point est alors associé à une longueur d'onde calculée à partir du pas moyen entre deux modes émis par la puce et de nombres d'onde de référence, enregistrés pour des angles connus.

En fait, la deuxième équation du système (III.3.3) n'est vraie que tant que la platine ne ralentit pas. Comme le laser cesse d'émettre bien avant que la platine ne ralentisse, cela

n'introduit pas d'erreur dans le calcul de l'échelle en nombre d'onde du spectre puisque les points enregistrés après l'angle  $\theta_f$  ne sont pas pris en compte.

Des mesures ont été effectuées avec 40 Torr d'acétone dans la cellule de 10 cm. La Figure III.3.15 présente le spectre obtenu en additionnant 16 enregistrements et le spectre enregistré dans les mêmes conditions (40 Torr, 10 cm de parcours) avec le spectromètre FTIR. La correspondance entre les deux spectres est similaire à celle obtenue avec la méthode pas à pas, avec cependant un spectre EC-QCL beaucoup moins bruité.

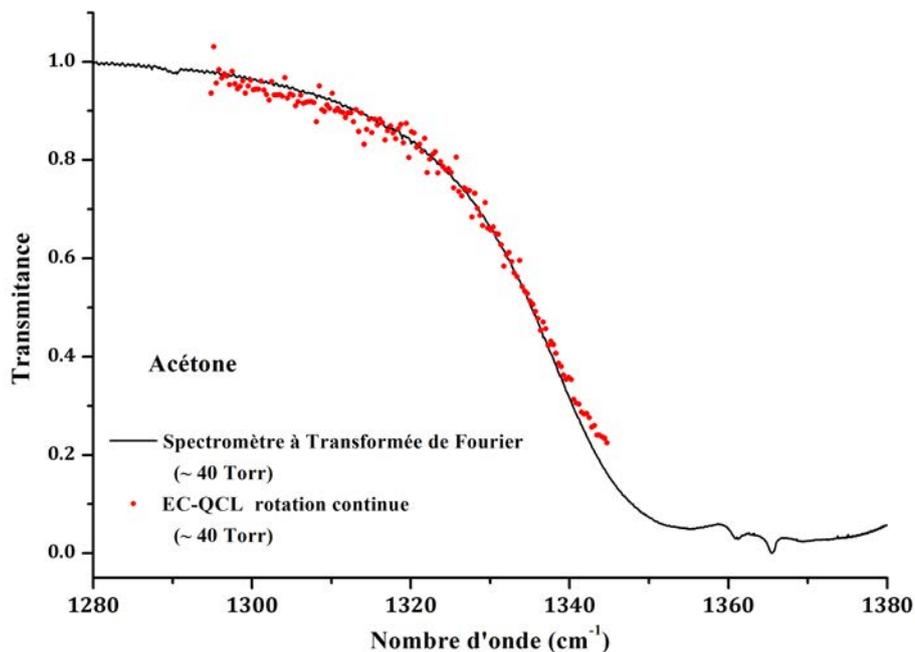


FIGURE III.3.15 – Spectres de l'acétone réalisé avec la méthode de rotation continue comparé à un spectre FTIR.

Malheureusement, comme le laser EC-QCL ne permet pas de balayer l'ensemble de la bande d'absorption de l'acétone mais seulement la moitié, il a donc fallu choisir une molécule qui possède une absorption dans la gamme d'accord du laser EC-QCL.

#### III.3.4.2.2 Spectre du trichlorure de phosphoryle

Pour vérifier l'adéquation de la source EC-QCL pour la détection de molécules complexes, j'ai réalisé le spectre d'une autre molécule espèce chimique complexe. Le choix s'est porté sur le trichlorure de phosphoryle ( $\text{POCl}_3$ ) parce que ce composé absorbe exactement dans la gamme d'accord de la source. Le  $\text{POCl}_3$  est utilisé comme agent de chloration dans les industries plastique et pharmaceutique ainsi que dans la fabrication de pesticides, de

carburants... Il réagit fortement avec l'eau et l'alcool en produisant notamment de l'acide chlorhydrique. Il est soluble dans l'acétone et les hydrocarbures et se trouve à l'état liquide dans des conditions de pression atmosphérique et à température ambiante.

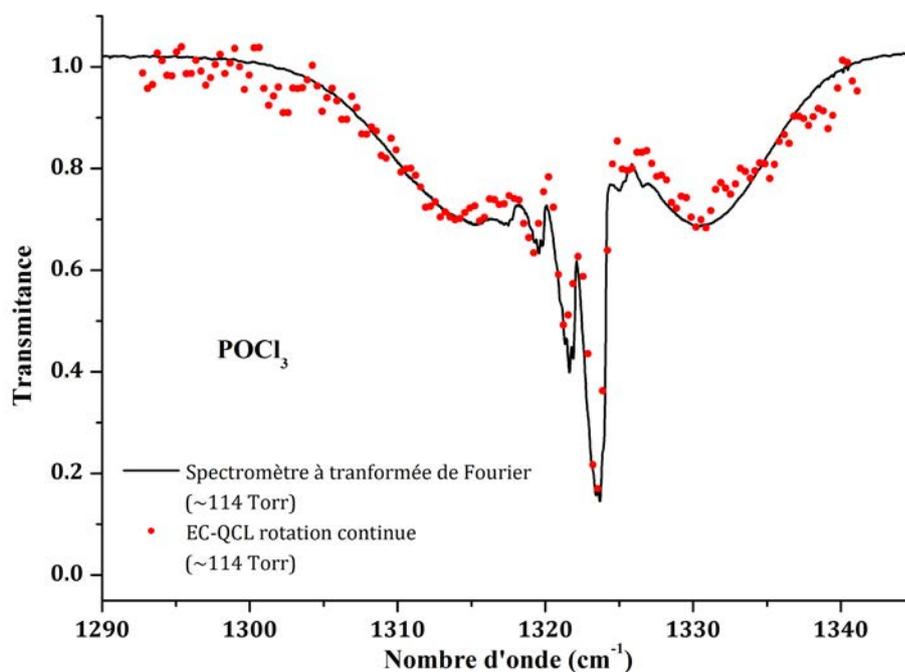


FIGURE III.3.16 – Spectres du POCl<sub>3</sub> réalisé avec la méthode de rotation continue comparé à un spectre FTIR.

Le spectre du trichlorure de phosphore a été réalisé en utilisant la méthode de rotation continue. Comme le POCl<sub>3</sub> est liquide dans les conditions du laboratoire, la cellule de 10 cm de parcours est remplie en le vaporisant de la même manière que pour l'acétone. La Figure III.3.16 présente le spectre obtenu en additionnant 40 enregistrements réalisés avec 114 Torr de POCl<sub>3</sub> dans la cellule. Le spectre FTIR de l'échantillon est également présenté dans cette figure (en noir) à des fins de comparaison. On constate un très bon accord entre les deux spectres. Le spectre EC-QCL permet de retrouver l'allure générale de la bande d'absorption du POCl<sub>3</sub>, avec deux ailes et trois pics centraux à 1319,4 cm<sup>-1</sup>, 1321,5 cm<sup>-1</sup> et 1323,6 cm<sup>-1</sup>. La profondeur et la largeur des pics sont les mêmes sur les deux spectres. Le pic d'absorption le plus intense, à 1323,6 cm<sup>-1</sup>, est particulièrement bien décrit par la source EC-QCL.

#### III.3.5 Bilan

La source EC-QCL développée à  $7,5 \mu\text{m}$  est accordable par pas de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  sur la gamme  $1293 \text{ cm}^{-1} - 1350 \text{ cm}^{-1}$ , avec une puissance supérieure au milliwatt entre  $1343 \text{ cm}^{-1}$  et  $1303 \text{ cm}^{-1}$ . L'accord large du laser a permis l'enregistrement de spectres de molécules complexes. Si le spectre de l'acétone, molécule cible du REI SELECTIF, n'a pu être enregistré en totalité, la gamme d'accord du laser EC-QCL a permis de réaliser le spectre du trichlorure de phosphore.

## III.4. Conclusion

Un système laser à cascade quantique en cavité étendue permet un accord large sur la courbe de gain du laser QCL par rotation du réseau. Pour pouvoir étendre la cavité laser, il faut que la puce QCL soit munie d'un traitement antireflet à l'interface avec la cavité externe. L'accord est d'autant meilleur que l'antireflet est efficace et le couplage entre les deux cavités optiques important. L'alignement de la lentille de collimation traitée antireflet est critique pour l'obtention d'un accord large de la source EC-QCL. L'ouverture numérique de la lentille de collimation doit être suffisamment importante pour collecter tout le faisceau en sortie du barreau QCL.

Deux sources ont été réalisées au cours de cette thèse. La première, à  $4,5 \mu\text{m}$ , a un fonctionnement impulsionnel sur  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Cet accord est supérieur à celui d'un laser DFB. Cependant, le fonctionnement impulsionnel n'en fait pas une source très adaptée pour des applications de spectrométrie. La deuxième source EC-QCL réalisée, à  $7,5 \mu\text{m}$ , offre un accord monomode par rotation du réseau de diffraction jusqu'à  $57 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$ , en fonctionnement continu et à température ambiante. Tous ces résultats sont regroupés dans le tableau III.4.1.

n° puce	6980	4747	4747
Fonctionnement	Impulsionnel	CW	CW
Zone spectrale	$4,5 \mu\text{m}$	$7,5 \mu\text{m}$	$7,5 \mu\text{m}$
Focale de la lentille	4 mm	4 mm	1,873 mm
Accord maximum expérimental	$25 \text{ cm}^{-1}$	$29 \text{ cm}^{-1}$	$57 \text{ cm}^{-1}$
Accord maximum théorique	$45,5 \text{ cm}^{-1}$	$60,4 \text{ cm}^{-1}$	$60,4 \text{ cm}^{-1}$
Pas expérimental	—	0,36 et $0,75 \text{ cm}^{-1}$	$0,36 \text{ cm}^{-1}$
Pas théorique	—	$0,38 \text{ cm}^{-1}$	$0,38 \text{ cm}^{-1}$

TABLE III.4.1 – Récapitulatif des résultats expérimentaux obtenus avec les deux sources.

La résolution  $0,36\text{ cm}^{-1}$  obtenue lors de l'accord en longueur d'onde permet d'utiliser cette source pour des applications spectrométriques relatives à des molécules complexes, sans signature fine dans l'infrarouge. Cette application a été démontrée sur l'acétone et le trichlorure de phosphore. Ce travail a fait l'objet de plusieurs présentations en congrès internationaux et une publication soumise sur le sujet est en cours de correction pour publication dans *Applied Physics B : Lasers and Optics* à la rédaction de ce manuscrit.

Si la résolution par pas de  $0,36\text{ cm}^{-1}$  obtenue avec la source à  $7,5\text{ }\mu\text{m}$  est suffisante pour réaliser le spectre d'une molécule à spectre large, elle n'est pas suffisante pour faire des mesures sur une raie d'absorption fine d'une molécule simple. Pour cela, un accord plus fin est nécessaire. Cet accord plus fin va être obtenu par variation conjointe de la longueur de la cavité externe et de l'angle du réseau. Ce travail fait l'objet du chapitre suivant.

## Quatrième partie

# Recherche d'un accord fin en nombre d'onde



La source EC-QCL développée à  $7,5 \mu\text{m}$  offre un accord large jusqu'à  $57 \text{ cm}^{-1}$  par pas de  $\sim 0,36 \text{ cm}^{-1}$ . Si cet accord large permet d'enregistrer des spectres de molécules complexes, la faible résolution ne permet pas de caractériser des structures fines de molécules simples. La source ne peut donc pas être utilisée en l'état pour enregistrer des spectres de molécules telles que le méthane ou le protoxyde d'azote. Il faut donc réaliser un accord plus fin pour pouvoir accéder au spectre de ces molécules.

Jusqu'à présent, la source n'a été accordée que par rotation du réseau de diffraction. Les simulations réalisées ont cependant montré l'influence d'autres paramètres qui peuvent permettre d'obtenir un accord plus fin. L'intervalle spectral libre des modes de cavité étendue ( $ISL_{EC}$ ) est modifié en changeant la longueur de la cavité externe, ce qui modifie la position en nombre d'onde des modes de cavité étendue. De ce fait, les longueurs d'onde pour lesquelles il y a recouvrement entre le peigne de modes Fabry-Pérot et le peigne de modes de cavité étendue sont changées. On peut donc envisager un accord meilleur que  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  en variant la longueur de la cavité externe. L'accord continu de la longueur d'onde doit être obtenu par variation conjointe de l'angle de réseau et de la longueur de la cavité externe. Dans un premier temps, on présentera les résultats obtenus par translation seule du réseau puis ceux de la rotation et de la translation conjointes.



## IV.1. Translation du réseau

L'étude de l'influence des différents paramètres d'un système en cavité étendue présentée au chapitre III.1 a montré qu'une variation de la longueur de la cavité externe modifie l'intervalle spectral libre de ses modes, de façon inversement proportionnelle à la longueur de la cavité. Dans le cas du système réalisé, avec une cavité de 10,6 cm, l'intervalle entre deux modes successifs est de  $\sim 4.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ . Cette valeur est très faible devant la largeur des pertes du système de cavités couplées  $\alpha_{EC}$  qui est de  $\sim 3,5 \text{ cm}^{-1}$ . Pour rappel, les pertes  $\alpha_{EC}$  sont données par :  $\alpha_{EC} = \alpha_w - \frac{1}{l_d} \ln(|r_1 r_2^{eff}|)$  (voir équation (III.1.8)). En faisant varier la longueur de cavité externe, on déplace les modes de cavité étendue. La Figure IV.1.1 présente la position en nombre d'onde des modes de cavité étendue (points noirs) dans la courbe des pertes du système (en bleu) pour deux longueurs de cavité externe différentes. Le mode émis est représenté en rouge sur les figures. On observe un décalage du mode émis à l'intérieur de la courbe des pertes du système EC-QCL.

La résolution du spectromètre FTIR est trop faible pour pouvoir observer un déplacement du pic d'émission spectrale de la source EC-QCL de l'ordre de  $l_{ISL_{EC}}$ . Cependant, on doit pouvoir observer des déplacements inférieurs aux sauts de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  obtenus en accordant la source par rotation du réseau.

### IV.1.1 Observations

Pour obtenir un déplacement en nombre d'onde du pic d'émission du laser EC-QCL, toute la course de la platine de translation est balayée en partant de la cavité la plus courte possible avec le montage (7,6 cm). Cependant, on n'observe pas de saut inférieur à ceux observés avec la rotation.

Par ailleurs, le déplacement du plateau de la platine de translation pose problème parce qu'il ne correspond pas à la commande. Le réseau est translaté par à-coup, et le plateau de la platine reste immobile au début d'un déplacement bien que le logiciel de commande indique que le mouvement est en cours. Il n'est possible de déplacer le réseau qu'en commandant des déplacements relativement importants (4 mm). Ces déplacements

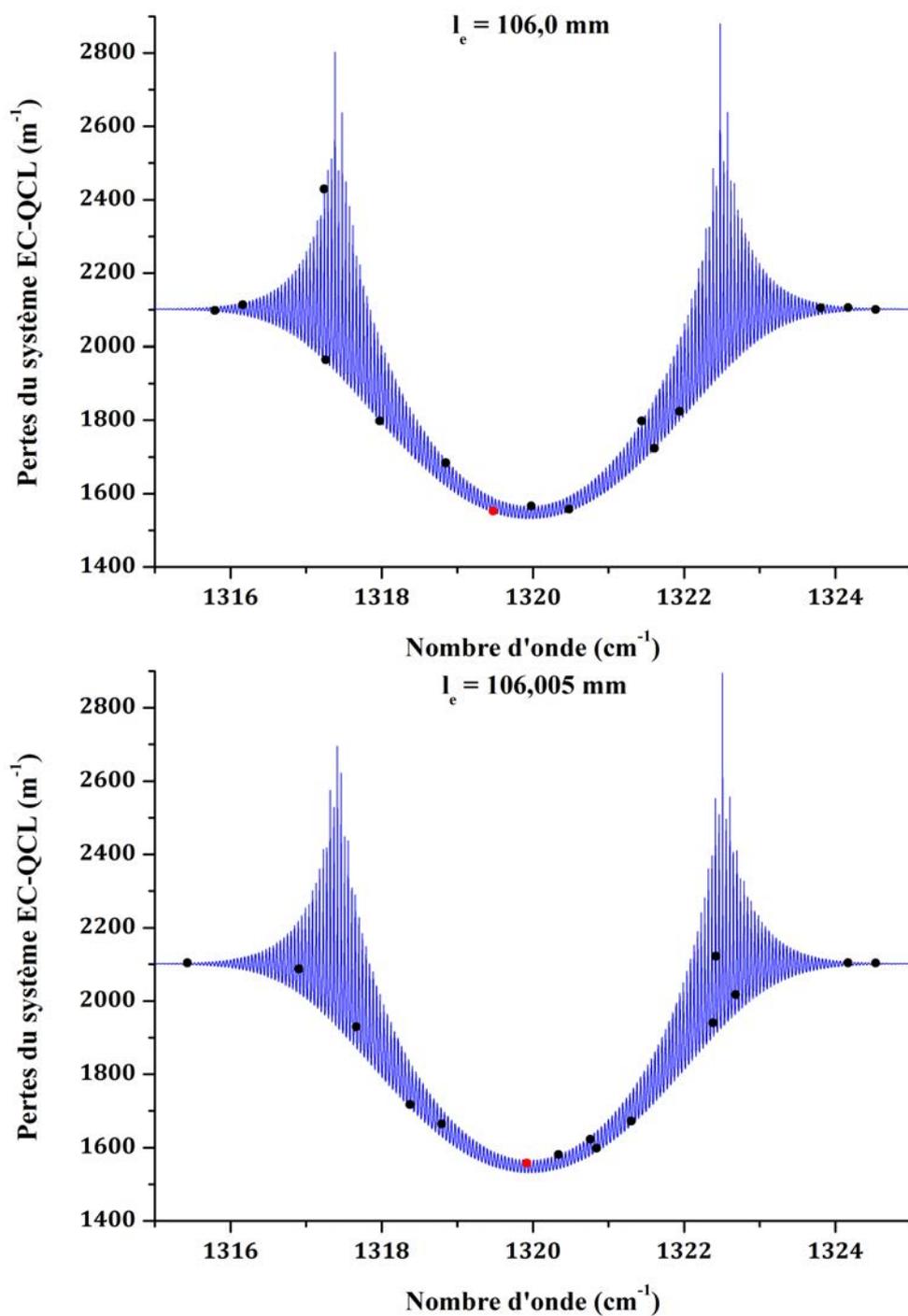


FIGURE IV.1.1 – Pertes du système EC-QCL (en bleu) et position en nombre d'onde des modes de cavité étendue (en noir) pour deux longueurs de cavité externe différentes. On observe un décalage du mode émis (en rouge).

sont trop importants pour pouvoir observer des sauts en nombre d'onde d'un intervalle inférieur à celui observé avec la rotation. De plus, on observe un effet d'hystérésis sur la position du réseau ainsi qu'un décalage par rapport à la position indiquée. L'explication la plus probable est que la charge du plateau est trop importante pour permettre un bon fonctionnement de la platine. En effet, la platine ne supporte qu'une charge maximale de 800 g. Or, la platine de rotation et le support du réseau ont ensemble une masse de  $\sim 650$  g. Donc, en prenant en compte le réseau, le miroir de renvoi et les cales, la charge portée par la plateforme de translation excède la charge maximale pour avoir un bon fonctionnement de la platine. Il a donc fallu la remplacer.

#### IV.1.1.1 Changement de la platine de translation

Le montage a été refait avec une platine de translation mue par un moteur à courant continu (PI, modèle M-112.1DG), qui offre une course de 25 mm avec une résolution de  $0,2 \mu\text{m}$  et supporte jusqu'à 5 kg. Cette platine, munie d'un asservissement PID, est pilotée par un servo-contrôleur PI modèle C-863 contrôlable par ordinateur via une liaison RS232.

Avec cette platine, le déplacement du réseau se fait correctement et on a pu reprendre les tests. La platine est placée à mi-course puis la cavité externe est allongée progressivement pour essayer d'observer un décalage de la longueur d'onde émise inférieur à l'intervalle spectrale libre des modes de la cavité Fabry-Perot. Lorsqu'on allonge la cavité externe, l'émission se fait alternativement sur des modes de cavités couplées séparés de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.1.1.2 Réduction du système

Pour tenter de forcer l'émission entre les sauts de modes observés, l'alignement du système est optimisé en travaillant avec une cavité externe la plus courte possible pour faciliter les réglages. Pour cela, le bloc supportant le LLH et la lentille a été réduit de façon à pouvoir rapprocher le bloc supportant le réseau, ce qui a permis de diviser par deux la longueur de la cavité externe. La course de la platine permet de varier la longueur de cavité de 4,2 cm à 6,7 cm. L'alignement du système a été de nouveau optimisé pour essayer d'obtenir une variation de la longueur d'onde d'émission inférieure à celle observée jusqu'à présent. Cependant, il n'a pas été possible d'observer des sauts plus fins que  $0,36 \text{ cm}^{-1}$ . La Figure IV.1.2 présente des enregistrements réalisés en allongeant la cavité externe de  $20 \mu\text{m}$  par pas de  $1 \mu\text{m}$ , avec  $I_{QCL} = 485 \text{ mA}$ ,  $T_{QCL} = 20^\circ \text{ C}$ , et pour un

angle du réseau  $\theta_G = 0,9^\circ$ . Au départ, la platine de translation est positionnée à mi-course, avec une cavité externe de 5,45 cm. Le système commence par émettre autour de  $1317,9 \text{ cm}^{-1}$  puis on observe des sauts entre  $\sim 1317,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $\sim 1317,5 \text{ cm}^{-1}$ . Au début de l'enregistrement, le nombre d'onde émis semble être accordé plus finement. Cependant, le décalage observé est dans la limite de résolution du spectromètre FTIR utilisé pour la détermination du nombre d'onde émis. On ne peut donc pas savoir si le nombre d'onde est effectivement accordé.

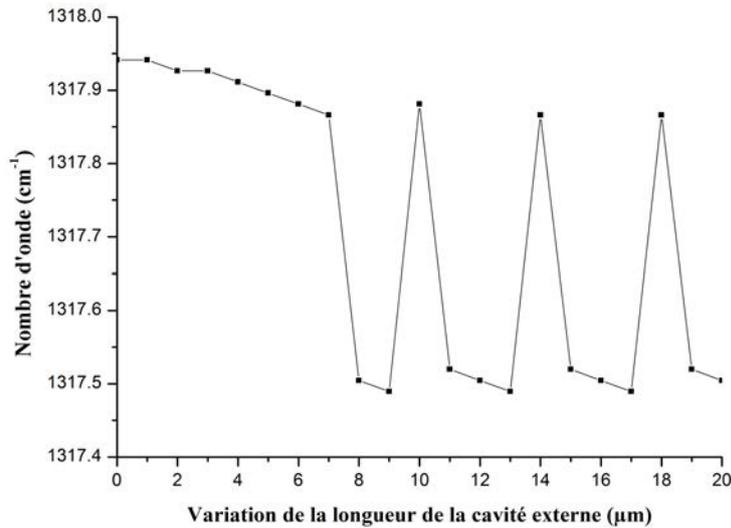
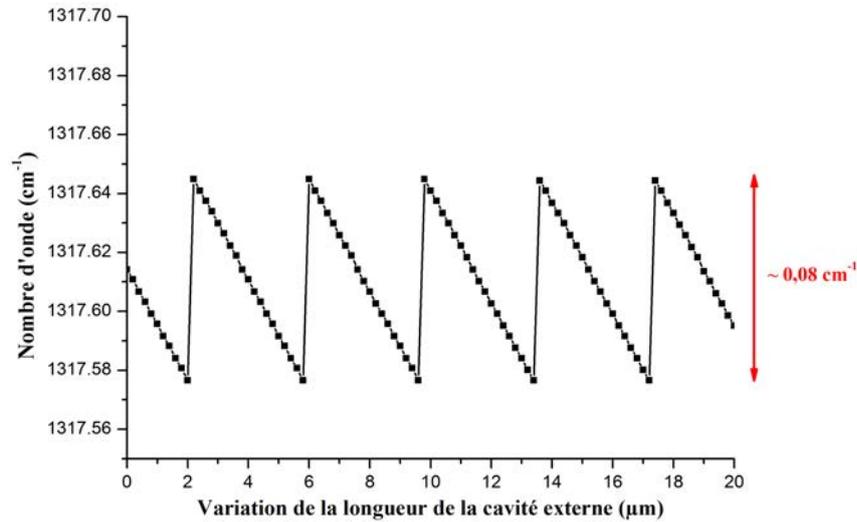


FIGURE IV.1.2 – Émission spectrale de la source EC-QCL lorsqu'on allonge la cavité.

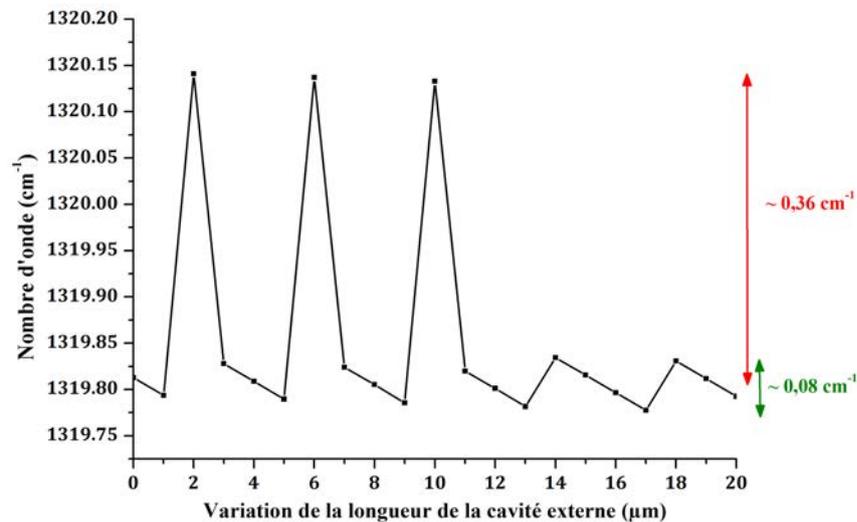
## IV.1.2 Comparaison avec le modèle

Le résultat obtenu expérimentalement est comparé au modèle décrit au chapitre III.1. Les simulations sont réalisées en considérant un angle du réseau fixe, c'est-à-dire en fixant la longueur d'onde sélectionnée par le réseau. Seule la longueur de la cavité externe varie lors des calculs. Pour chaque longueur de cavité, on détermine la longueur d'onde émise de la façon décrite au chapitre III.1. Les résultats de ces simulations sont présentés dans la Figure IV.1.3. Suivant la longueur d'onde de départ, on observe deux types de comportement. Dans la plupart des cas, le modèle donne un accord sur  $\sim 0,08 \text{ cm}^{-1}$  (Figure IV.1.3a) autour du nombre d'onde correspondant au mode de cavités couplées obtenu lors de la simulation de la rotation du réseau. Néanmoins, il existe des nombres d'onde pour lesquels le modèle donne un accord avec des sauts entre deux modes de ca-

vités couplées (Figure IV.1.3b). Lorsqu'on compare les résultats des simulations et les mesures expérimentales, on observe qu'il se produit néanmoins beaucoup plus de sauts de  $0,36 \text{ cm}^{-1}$  avec le montage expérimental que ne le font envisager les simulations.



(a) Simulation de l'accord par allongement de la cavité externe autour d'un mode Fabry-Perot.



(b) Simulation de l'accord par allongement de la cavité externe entre deux modes Fabry-Perot.

FIGURE IV.1.3 – Émission spectrale simulée lorsqu'on allonge la cavité.

L'accord de la source EC-QCL par variation de la longueur de la cavité externe est limité par la largeur des modes de la cavité Fabry-Perot. Cela s'explique par le fait que le système EC-QCL est un système de cavités couplées qui émet sur les modes de cavité

étendue inclus dans la réponse du réseau et dans la largeur des pics du peigne des modes de la cavité Fabry-Perot. Cet accord est trop faible ( $\sim 0,08 \text{ cm}^{-1}$ ) pour être observé à l'aide du spectromètre FTIR puisqu'il est de l'ordre de grandeur de la résolution du spectromètre ( $0,07 \text{ cm}^{-1}$ ). De même, cet accord ne permet pas de balayer une raie d'absorption d'une molécule simple. L'accord nécessaire pour réaliser cette mesure ne pourra être obtenu que si on fait varier en même temps l'angle du réseau et la longueur de cavité externe. Pour cela, il faut trouver de quelle façon modifier conjointement ces deux paramètres. Cette étude fera l'objet du paragraphe suivant.

## IV.2. Translation et rotation du réseau pour l'accord continu

### IV.2.1 Modélisation

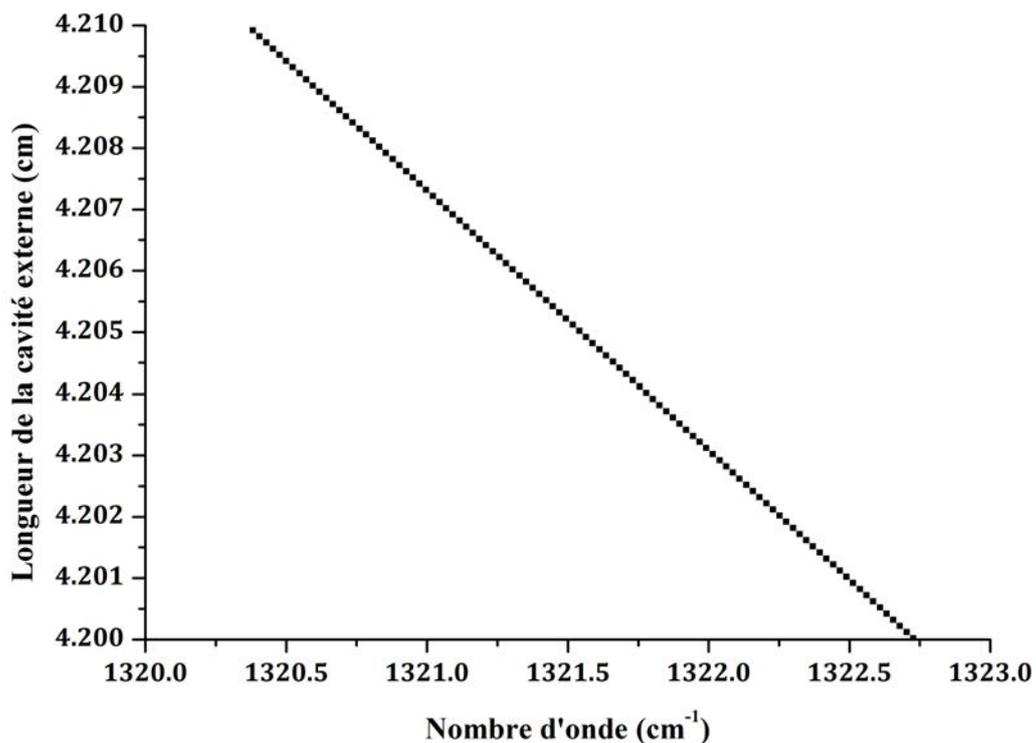
#### IV.2.1.1 Déplacement d'un mode de la cavité étendue

Pour accorder finement la longueur d'onde émise par la source EC-QCL, il faut varier simultanément la longueur de cavité externe et l'angle du réseau. J'ai commencé par réutiliser le modèle de Yang *et al.* [3] pour modéliser la variation de la position des modes de cavité externe et pour déterminer comment déplacer le réseau de façon à obtenir un accord continu.

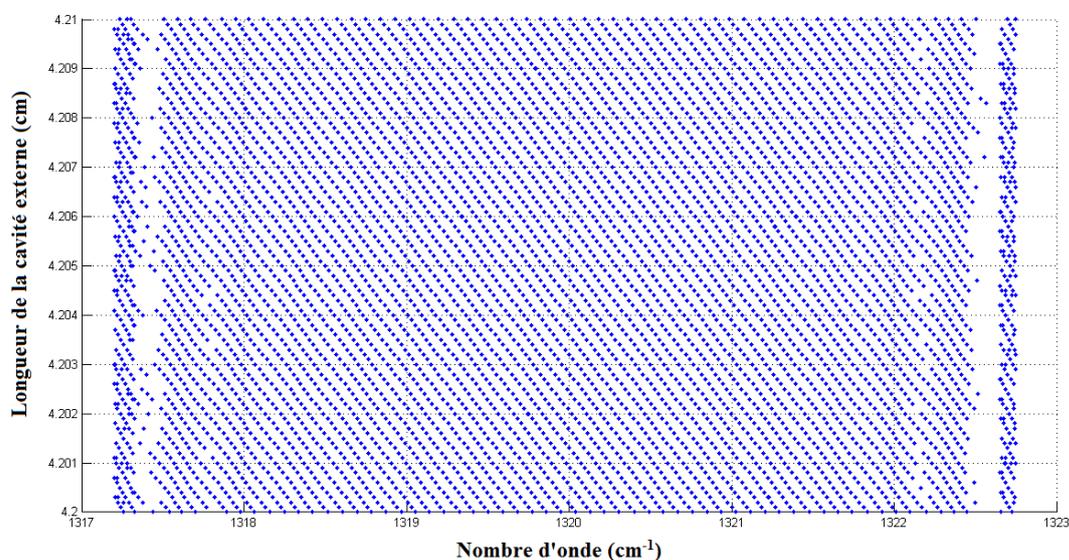
Dans un premier temps, j'ai cherché à déterminer le déplacement des pics du peigne des modes de cavité étendue lorsqu'on allonge la cavité externe. Une fois que le déplacement d'un mode en fonction de la longueur de cavité externe est connu, on pourra déterminer l'angle de rotation nécessaire pour continuer à sélectionner ce mode. Pour cela, j'ai recalculé la position d'un mode de la cavité étendue lorsqu'on allonge la cavité, pour un angle du réseau fixé, à partir de l'intervalle spectral libre des modes de la cavité étendue. On commence par déterminer l'ordre  $k$  du mode qui émet au départ. Pour chaque longueur de cavité, le nombre d'onde  $\lambda_k$  est donné par :

$$\lambda_k = \frac{k}{2(n_d l_d + l_e)} = k \times ISL_{EC} \quad (\text{IV.2.1})$$

De cette façon, on peut modéliser le déplacement d'un mode pour un système parfait, avec une réflexion résiduelle nulle sur la face avant de la puce. La Figure IV.2.1a présente le décalage d'un mode d'ordre  $k$  lorsqu'on allonge la cavité externe de 0,1 mm dans le cas d'une cavité parfaite. La simulation montre que, pour cette cavité parfaite, le mode est déplacé sur  $2,4 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, cela ne suffit pas pour obtenir l'accord continu : il faudrait faire tourner le réseau de façon à ce que son angle soit toujours égal à l'angle de



(a) Déplacement du mode émis dans le cas d'une cavité parfaite ( $R_2 = 0$ ).



(b) Peigne des modes de cavités couplées calculé pour plusieurs longueurs de la cavité externe dans le cas d'un système réel ( $R_2 > 0$ ).

FIGURE IV.2.1 – Comparaison du déplacement des modes dans le cas d'une cavité parfaite et celui d'une cavité réelle.

diffraction de la longueur d'onde du mode suivant l'équation de Bragg (III.1.14). Cette rotation n'a pas été modélisée ici.

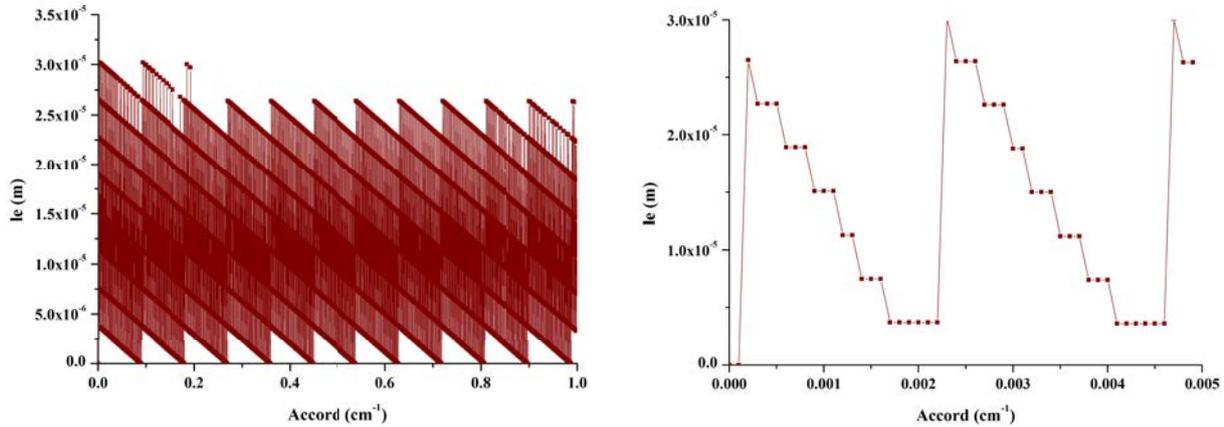
Ce raisonnement n'est cependant pas applicable dans le cas d'un système de cavités couplées. En effet, l'intervalle spectral libre calculé pour les modes de cavité étendue avec l'équation (IV.2.1) n'est valable qu'à l'intérieur de la courbe de réponse du réseau car le système est un système de cavités couplées. On ne peut donc pas reconstruire le peigne des modes de cavités couplées comme pour le cas d'un antireflet parfait. La seule façon de déterminer le peigne des modes de cavités couplées est de déterminer les longueurs d'onde qui vérifient la condition de phase, comme décrit au Chapitre III.1. La Figure IV.2.1b représente le peigne des modes de cavités couplées calculé pour différentes longueurs de la cavité externe. Le système de cavités couplées empêche de définir un ordre pour chaque mode du peigne. On ne peut donc pas étudier le déplacement d'un mode en particulier avec ce calcul.

### IV.2.1.2 Modélisation de la rotation et la translation combinées

Une deuxième approche a été mise en œuvre pour déterminer comment la longueur de la cavité externe et l'angle du réseau doivent être changés pour obtenir un accord continu. On commence par déterminer la longueur d'onde d'émission du laser pour un angle et une longueur de cavité externe définis arbitrairement. Puis le nombre d'onde émis est augmenté par pas de  $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . On cherche alors, parmi toutes les valeurs que peuvent prendre les paramètres  $l_e$  et  $\theta_G$ , le couple  $\{l_{e1}; \theta_{G1}\}$  qui permet au système d'émettre à longueur d'onde choisie. La longueur d'onde d'émission vérifie alors la condition de phase et a les pertes minimales pour le système dans la configuration définie par le couple  $\{l_{e1}; \theta_{G1}\}$ . La longueur de cavité peut prendre des valeurs correspondant aux extrema du montage expérimental, avec un pas égal à la résolution de la platine de translation. La longueur d'onde sélectionnée par le réseau est déterminée parmi des valeurs centrées autour de la longueur d'onde à laquelle le système laser doit émettre. L'angle du réseau est alors déduit en appliquant la relation de Bragg (équation (III.1.14)) à la longueur d'onde sélectionnée par le réseau.

Cette méthode présente l'inconvénient d'être assez lente. De plus, la taille des matrices utilisées pour simuler la longueur de la cavité externe et la longueur d'onde sélectionnée par le réseau rend leur manipulation difficile. Or l'angle du réseau pour chaque couple correspond à l'angle de diffraction par le réseau de la longueur d'onde choisie. Le calcul peut donc être simplifié en le réduisant à la recherche de la longueur de cavité permettant

au système d'émettre à la longueur d'onde voulue. Le programme ne doit plus prendre en compte que la matrice des nombres d'onde émis et celle des valeurs de la longueur de la cavité externe. De cette façon, on réduit fortement le temps de calcul.



(a) Accord continu sur  $1 \text{ cm}^{-1}$  entre  $1319,95 \text{ cm}^{-1}$  et  $1320,95 \text{ cm}^{-1}$ .

(b) Zoom sur  $5.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

FIGURE IV.2.2 – Variation de la longueur de la cavité externe pour obtenir un accord continu (pas de  $0,1.10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ).

La Figure IV.2.2 présente la longueur de la cavité externe calculée en fonction du nombre d'onde émis pour un accord de  $1319.95 \text{ cm}^{-1}$  à  $1320.95 \text{ cm}^{-1}$ . On observe des variations par palier de la longueur de la cavité externe pour des nombres d'onde consécutifs (Figure IV.2.2b). La longueur de cavité externe ne varie pas toujours dans le même sens et il est souvent nécessaire de revenir à une position antérieure pour pouvoir obtenir le nombre d'onde voulu.

Sur de petites gammes d'accord, inférieures à  $2 \text{ cm}^{-1}$ , on peut trouver une solution pour chaque nombre d'onde voulu. Le calcul n'a pas pu être réalisé pour des accords plus larges à cause de considérations techniques (mémoire et temps de calcul). Il n'a pas été possible de trouver une relation systématique pour savoir comment faire varier la longueur de cavité externe de manière à obtenir un accord continu. D'autre part, pour le même accord, les solutions dépendent du nombre d'onde de départ. Il n'est donc pas possible de ne faire le calcul que pour un accord réduit et d'extrapoler le résultat à partir d'un autre nombre d'onde. De la même façon, les variations de la longueur de cavité externe dépendent de sa longueur initiale : on n'obtient pas le même résultat suivant que la longueur de cavité externe au départ est de 4,20 cm ou 5,45 cm. De plus utiliser une cartographie de la longueur de cavité externe pour accorder finement l'émission de

la source EC-QCL implique de définir une longueur de cavité et un angle de rotation du réseau pour chaque nombre d'onde voulu. Or les contraintes sur le nombre d'onde d'émission et la longueur de la cavité externe imposent un pas de rotation inférieur à la résolution de la platine de rotation, ce qui empêche la mise en application.

Le dernier paramètre sur lequel on peut agir pour accorder le système laser EC-QCL est la position des modes Fabry-Perot dans la courbe de gain du système. Ce paramètre peut être modifié en ajustant le courant dans la puce QCL. En modifiant le courant, la longueur de cavité externe et l'angle du réseau de façon à superposer constamment le mode de cavité externe au mode Fabry-Perot et à la résonance de la réponse du réseau, c'est à dire au minimum des pertes du système, on peut obtenir un accord fin [104]. La relation entre le courant et l'indice du milieu QCL n'étant pas connue, l'effet du courant sur l'accord du laser EC-QCL n'a pas pu être modélisé. J'ai donc utilisé une méthode expérimentale pour accorder la source EC-QCL en continu.

## IV.2.2 Méthode expérimentale

### IV.2.2.1 Principe

Dans le cas du système EC-QCL tel qu'il a été mis en œuvre jusqu'à présent et du fait de l'antireflet imparfait, l'émission se fait à la longueur d'onde pour laquelle il y a recouvrement partiel entre le peigne des modes de la cavité Fabry-Perot et le peigne des modes de cavité étendue, et pour laquelle les pertes sont les plus faibles.

Pour pouvoir envisager un accord continu, le recouvrement des peignes ne doit plus être arbitraire mais il faut forcer l'alignement d'un mode du peigne Fabry-Perot sur le mode de cavité étendue pour lequel les pertes sont minimales [76]. Ce dernier est ensuite aligné sur le minimum de la courbe des pertes du système EC-QCL. De cette façon, on pourra suivre le déplacement du mode émis [5, 105].

Le peigne des modes Fabry-Perot est modifié en ajustant le courant dans la puce QCL, ce qui entraîne une variation de l'indice du milieu QCL donc de la longueur optique de la puce. L'intervalle spectral libre du peigne des modes Fabry-Perot est alors modifié. De cette façon, il est possible de superposer un mode du peigne Fabry-Perot au mode de cavité étendue émis. La variation du courant entraîne une variation de l'intervalle spectral libre du peigne des modes de cavité étendue mais de moindre importance puisque la longueur optique de la puce est faible devant la longueur totale de la cavité étendue. Le mode de cavité étendue qui émet doit alors être aligné sur le minimum des pertes du système en

ajustant la longueur de la cavité externe.

J'ai repris la méthode de T. Tsai et G. Wysocki décrite dans [5] et basée sur un double asservissement. La première boucle est réalisée sur le courant pour aligner un mode du peigne Fabry-Perot sur le mode de cavité étendue qui émet. La deuxième boucle agit sur la longueur de la cavité externe pour garder aligné le mode de cavité étendue et le minimum des pertes du système.

### IV.2.2.2 Mise en application : modulation du courant

Pour asservir le courant de façon à être toujours sur le maximum du mode, il faut définir un signal d'erreur par rapport auquel modifier la valeur du courant. On ajoute donc une modulation sinusoïdale au courant de façon à balayer le maximum du mode. On extrait ensuite le signal à la fréquence de modulation du signal laser au cours de l'accord de la source. On doit obtenir un signal avec une forme correspondant à celle de la dérivée du maximum du mode, puisqu'on cherche à balayer le maximum du mode avec la modulation. La valeur du signal extrait en phase avec la modulation correspondant au maximum du mode va servir de référence pour l'asservissement du courant. Il faut donc, pour déterminer cette valeur, balayer les modes d'émission soit en appliquant une rampe de courant en plus de la modulation soit en changeant la longueur de cavité.

La Figure IV.2.3 issue de [5] présente les résultats obtenus par T. Tsai et G. Wysocki en appliquant une rampe de courant de 70 mA. Le courant est modulé à 100 Hz avec une sinusoïde d'amplitude 4 mA. La partie haute de la Figure IV.2.3 présente le nombre d'onde émis en fonction du courant. On observe trois sauts de mode avec un intervalle de  $\sim 0,07 \text{ cm}^{-1}$ . La partie basse de la Figure IV.2.3 montre l'intensité du mode vue par un détecteur (en bleu) et le signal extrait en phase avec la modulation en courant (en rouge) en fonction du courant. La ligne noire représente la valeur du signal extrait en phase avec la modulation au niveau du maximum du pic. Cette valeur sert de référence pour la mise en œuvre de l'asservissement en courant, de façon à conserver la superposition du mode de cavité étendue et du mode Fabry-Pérot au cours d'une translation du réseau.

Dans le cas de la source réalisée au cours de cette thèse, j'ai choisi dans un premier temps, pour des raisons de facilité de mise en œuvre, d'allonger la cavité externe pour balayer la longueur d'onde. Le courant est modulé avec une sinusoïde à 100 Hz et d'amplitude 5 mA générée par un générateur de fréquence. Le signal à la fréquence de modulation est extrait du signal vu par le détecteur MCT à l'aide d'une détection synchrone (EG & G, modèle 124 A, constante de temps : 30 ms, calibre : 20 mV). Le signal extrait est

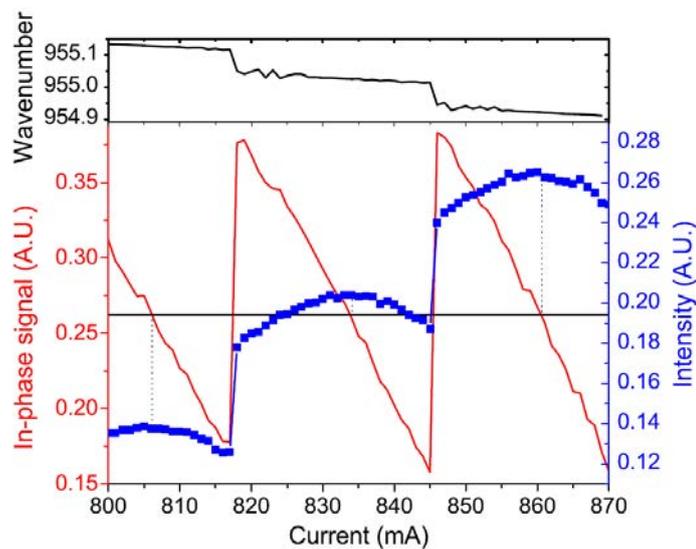


FIGURE IV.2.3 – En haut : nombre d’onde émis en fonction du courant. En bas : Intensité du mode vue par le détecteur (en bleu) et signal extrait en phase avec la modulation de courant (en rouge). La ligne noire correspond à la valeur du signal extrait en phase avec la modulation au niveau du maximum d’intensité du mode. [5]

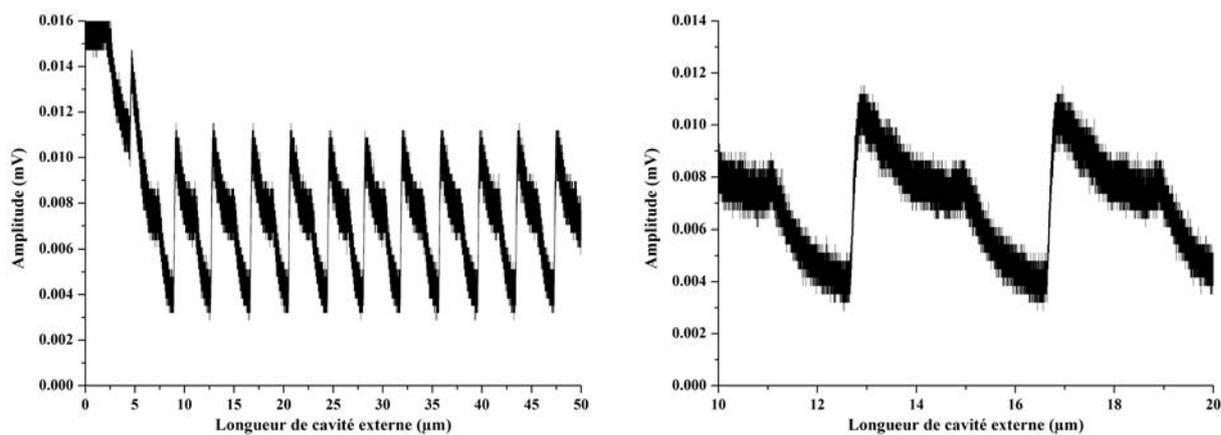


FIGURE IV.2.4 – A gauche : Signal extrait à la fréquence de modulation du courant lorsqu’on allonge la cavité externe de  $50 \mu m$ . A droite : Zoom sur  $10 \mu m$ .

présenté dans la Figure IV.2.4. Le signal obtenu présente deux pentes successives qui correspondent à des maxima de modes différents (partie droite de la Figure IV.2.4). En fait, le problème est que le laser est accordé avec des sauts sur des modes séparés d'un intervalle de  $\sim 0,36 \text{ cm}^{-1}$ . De ce fait, on ne peut pas définir de valeur de référence pour l'asservissement du courant. J'ai donc essayé d'obtenir un signal démodulé propre à servir de référence pour asservir le courant en balayant la longueur d'onde via l'application d'une rampe de courant plutôt que par translation du réseau. Le résultat obtenu est identique aux observations faites en allongeant la cavité étendue, ce qui veut dire que le comportement observé n'est pas lié au mode d'accord, par translation du réseau ou par application d'une rampe de courant.

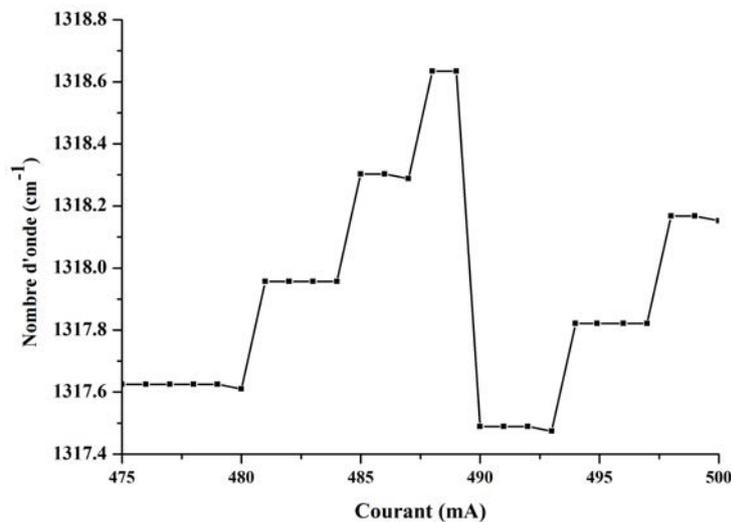


FIGURE IV.2.5 – Effet d'une rampe de courant sur l'émission spectrale de la source EC-QCL.

Pour mieux comprendre le comportement de ma source, j'ai mesuré le nombre d'onde émis en fonction du courant à longueur de cavité externe et angle du réseau fixes. J'ai appliqué une rampe de courant de 30 mA d'amplitude en mesurant le nombre d'onde émis tous les 1 mA. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure IV.2.5. On observe des sauts de  $\sim 0,36 \text{ cm}^{-1}$  tout au long de la rampe de courant. La variation de courant nécessaire pour obtenir un de ces sauts est inférieure à 5 mA. Cela signifie que la modulation de courant appliquée auparavant a une amplitude trop importante puisqu'elle est suffisante pour générer des sauts de mode d'un intervalle égal à l' $ISL_{FP}$ . Les considérations techniques empêchant de moduler le laser avec une amplitude plus faible que 5 mA, la méthode présentée par T. Tsai et G. Wysocki n'est de ce fait pas

applicable avec la puce QCL n° 4747.

Si on compare les résultats de la Figure IV.2.5 aux résultats de la Figure IV.2.3, on observe un certain nombre de différences à propos de la puce qui peuvent expliquer que la méthode d'accord par asservissement n'est pas applicable au système que j'ai développé. Tout d'abord, ma source EC-QCL présente six sauts de  $\sim 0,36 \text{ cm}^{-1}$  lorsqu'on applique une rampe de courant de 25 mA alors que la source de G. Wysocki présente seulement trois sauts  $\sim 0,07 \text{ cm}^{-1}$  pour une rampe de courant de 70 mA. L'écart entre les modes correspond à l' $\text{ISL}_{\text{FP}}$  pour la source développée au GSMA et à l' $\text{ISL}_{\text{EC}}$  pour l'autre source. De plus, le courant nécessaire pour que le système émette est deux fois moins important pour la source que j'ai développée. En effet, la puce n° 4747 est alimentée avec un courant de 485 mA alors que le courant qui traverse la puce de la source présentée dans [5] est de 800 mA. C'est sans doute pour cela que je n'ai besoin d'appliquer qu'une faible variation de courant pour obtenir un saut entre deux modes séparés de l' $\text{ISL}_{\text{FP}}$ . Enfin, le fait que les sauts de mode obtenus en appliquant une rampe de courant à la puce QCL utilisée dans [5] correspondent à l'intervalle spectral libre des modes de cavité étendue indique que l'antireflet déposé sur ce laser est certainement meilleur que 0,5%. De ce fait le couplage des modes de cavité étendue avec les modes de la puce Fabry-Perot est moins important.



## IV.3. Conclusion

La résolution spectrale de l'accord obtenu par rotation du réseau de diffraction étant insuffisante pour enregistrer des spectres de molécules simples, plusieurs voies ont été explorées afin d'accorder plus finement la longueur d'onde. L'étude de l'effet d'un allongement de la cavité externe a été réalisée. Les simulations montrent que le nombre d'onde ne peut être accordé de cette façon que sur  $0,08 \text{ cm}^{-1}$  autour de la position en nombre d'onde des modes de cavité étendue qui coïncident avec les modes de la puce Fabry-Perot. La résolution ( $0,07 \text{ cm}^{-1}$ ) du spectromètre FTIR utilisé pour déterminer le nombre d'onde émis ne permet pas d'observer cet accord. Pour pouvoir observer un accord supérieur à  $0,08 \text{ cm}^{-1}$  et inférieur à  $0,36 \text{ cm}^{-1}$ , l'étude d'une variation conjointe de l'angle du réseau et de la longueur de la cavité externe a été réalisée. Cependant les simulations réalisées sont limitées à un accord de  $2 \text{ cm}^{-1}$  à cause de la longueur des calculs. Les résultats obtenus pour un nombre d'onde de départ précis ne peuvent pas être extrapolés à un autre nombre d'onde. J'ai enfin voulu mettre en place une méthode expérimentale développée par T. Tsai et G. Wysocki [5] pour réaliser un accord continu en mettant constamment en résonance un mode de la cavité Fabry-Perot avec le mode de cavité étendue qui émet et avec la réponse du réseau. Cependant, des caractéristiques intrinsèques à la puce, liées au courant d'alimentation donc au gain du système, ont empêché la mise en œuvre de cette méthode. Finalement, il n'a pas été possible d'observer un accord fin suffisamment large pour enregistrer l'absorption d'une raie d'une molécule simple.



## Conclusion et perspectives



Les travaux présentés dans ce mémoire concernent la mise en œuvre de sources laser à cascade quantique en cavité étendue (EC-QCL). Ces travaux ont été motivés par les limitations des techniques de spectrométrie laser liées au faible accord des sources utilisées (laser à cascade quantique et diodes à base de semi-conducteurs).

Une partie de ce travail concernait la caractérisation d'une source EC-QCL commerciale et son association avec un spectromètre photoacoustique. Le source étudiée est un système EC-QCL de Daylight Solutions Inc. émettant autour de  $10,5 \mu m$ . Le spectromètre photoacoustique obtenu a été utilisé pour la mesure du  $CO_2$  dans l'air expiré. Les résultats montrent un bon accord avec la littérature. La mesure du butane a également été effectuée avec ce spectromètre. La limite de détection du butane a été évaluée à 0,1 ppm. Les résultats obtenus montrent que cette source est très adaptée pour des applications photoacoustiques à la pression atmosphérique. Le principal inconvénient de ce laser est son coût, qui s'élève à plus de 50 000 €.

La partie principale de ce travail consistait à réaliser des sources EC-QCL à partir de puces QCL fabriquées par le III-V Lab d'Alcatel-Thalès-CEA-Leti. Une étude théorique a montré que le principal paramètre agissant sur la largeur de l'accord obtenu par rotation du réseau est le coefficient de réflexion de la face avant de la puce QCL. C'est pourquoi les puces mises en cavité étendue ont été munies d'un antireflet par le III-V Lab. Deux sources EC-QCL ont été mises en œuvre. La première est une source impulsionnelle émettant autour de  $4,5 \mu m$ . Cette source est accordable sur  $25 cm^{-1}$  et fonctionne avec des rapports cycliques jusqu'à 48%. Au delà de cette valeur, le laser n'est pas sur toute la durée de l'impulsion. Une deuxième source, développée à  $7,5 \mu m$ , a pu être mise en œuvre en mode de fonctionnement continu. La première version de cette source comportait une lentille de collimation d'ouverture numérique trop faible pour récolter tout le faisceau en sortie de la puce QCL, ce qui a réduit l'accord en nombre d'onde à 45% de l'étendue prévue par les simulations. Avec une lentille d'ouverture numérique suffisante, le laser EC-QCL à  $7,5 \mu m$  a été accordé sur  $57 cm^{-1}$  par pas de  $\sim 0,36 cm^{-1}$ . L'accord obtenu est en correspondance avec les résultats des simulations en ce qui concerne la gamme d'accord et le pas en nombre d'onde. La meilleure source étendue réalisée a été associée à une cellule de 10 cm de parcours afin d'enregistrer les spectres de l'acétone et du  $POCl_3$ . Ces spectres

sont en bon accord avec des spectres réalisés avec un spectromètre à Transformée de Fourier, démontrant ainsi l'utilisation d'une telle source pour la détection de gaz d'intérêt atmosphérique. Afin de pouvoir balayer des structures fines, correspondant à l'absorption de molécules simples, j'ai ensuite cherché à obtenir un accord plus fin de la longueur d'onde émise par la source EC-QCL à  $7,5 \mu m$ . Cependant, les différentes pistes explorées avec cette source n'ont pas abouti.

Les évolutions à court terme concernent le remplacement de la puce QCL de la source à  $7,5 \mu m$  par une puce de plus forte puissance émettant à la même longueur d'onde. En effet, une source de puissance plus importante facilitera la détection de molécules complexes à l'état de traces. De plus, il est probable que le laser EC-QCL réalisé à partir d'une telle puce QCL sera moins sensible aux variations du courant, qui entraînent, dans le cas du montage actuel, des sauts de mode similaires à ceux obtenus par rotation du réseau. La méthode d'accord par asservissement des modes de la puce Fabry-Perot sur le mode de cavité étendue et sur la résonance du réseau pourrait alors être appliquée. On obtiendrait ainsi une source continûment accordable sur une grande gamme de nombres d'onde, adaptée pour la multidétection d'espèces chimiques simples, avec des raies d'absorption fines dans l'infrarouge telles que  $CH_4$  dans cette région spectrale.

A plus long terme, la source EC-QCL accordée par pas via la rotation du réseau fera l'objet d'un transfert technologique vers la startup AEROVIA et pourra être combinée à un spectromètre photoacoustique. Le spectromètre ainsi obtenu pourra être commercialisé pour la détection de molécules complexes.

## **Annexe : Programme Matlab**



```

1 % Définition de W0
2 function res=W0(lambda,theta0)
3 res=0.187*lambda/tan(theta0);

```

```

1 % Définition de r3
2 function res=r3(gammaTL,R3,f,lambda,lambdaG,d,thetaG,theta0)
3 res=gammaTL*sqrt(R3)*exp(-f^2.*(lambda-lambdaG).^2
4     ./ (2*W0(lambda,theta0).^2.*d^2.*(cos(thetaG)).^2));

```

```

1 % Définition de r2eff
2 function res=r2eff(r2,r3,sig,le)
3 res=(r2+r3.*exp(1i*4*pi.*sig.*le))./(1+r2.*r3.*exp(1i*4*pi.*sig.*le));

```

```

1 % Définition de alphaEC
2 function res=alphaEC(alphaw,ld,R1,r2)
3 res=alphaw-1/ld*log(abs(sqrt(R1)*r2));

```

```

1 %% A 7,5 micron avec f = 1.873 mm et le = 10.6 cm et largeur
2 % de gain 100 cm-1
3
4 format long
5
6 %% Réseau fixe avec courbe de réponse centré sur la courbe de
7 % gain du milieu amplificateur
8
9
10 c=299792458;           % vitesse de la lumière dans le vide (ou
11                       % l'air) en m/s
12 h=6.626068e-34;       % m2 kg / s
13 e=1.6e-19;
14 eps0=1/(36*pi*1e9);
15
16 %Puce
17 nd=3.49;%3.27;%       % Indice milieu
18 ld=0.3935/100;%       % longueur cavité FP en m

```

```

19 w=8e-4/100;      % longueur du guide (RIDGE) FP
20 R1=0.8;          % face arrière FP avec traitement HR
21 R2=0.005;        % face avant FP avec traitement AR
22 alphaw=14*100;   % pertes ds le guide en cm-1
23 Lp=48e-7/100;    % longueur d'une période du FP
24 lambda0=7.576e-4/100; % longueur d'onde d'émission laser FP hors ...
    cavité
25 gamma32=12.5e-3*e/2; % pour largeur gain de 100cm-1
26 Gamma=0.6;       % facteur de confinement optique
27
28 %EC
29 le=10.6/100;     % longueur EC en m
30 f=1.873/1000;   % focale de la lentille en m
31 rhocav=(ld/(c/nd)+le/c)/(ld/(c/nd));
32 gammaTL=0.7;    % Produit du couplage laser chip/EC et de
33 % la transmission de la lentille correspond à ce que l'on % ...
    conserve après le passage par la lentille
34 % Réseau
35 N=150*1000;     % raies/mm->/m
36 lambdaG=7.576e-4/100; % longueur d'onde sélectionnée par ...
    % le réseau
37 thetaG=asin(N.*8.0e-6./2); % en radians
38 d=1/N;          % période du réseau en m
39 R3=0.8;
40
41 theta0=30*pi/180; % demi-largeur à mi-hauteur du profil de ...
    % champ lointain
42 tau31=3e-12;
43 tau32=2.4e-12;
44 tau3=(1/tau32+1/tau31)^-1;
45 tau21=0.4e-12;
46 z32=1.9e-7/100;
47
48 %gain
49 g=tau3*(1-tau21/tau32)*4*pi*e*z32^2/(eps0*Lp*nd*lambda0)/
50 (2*gamma32);
51
52 gFP1=4*pi*e^2*z32^2/(eps0*Lp*nd*lambda0)*Gamma/(2*gamma32); % ...
    %coeff de gain du milieu*inversion de population
53
54 lambda=linspace(6.500,8.500,100000)*1e-4/100;
55

```

```

56
57 % Laser en cavité externe avec revêtements HR et AR
58
59 figure(1)
60 plot(lambda, (abs(r2eff(sqrt(R2), r3(gammaTL, R3, f, lambda,
61 lambdaG, d, thetaG, theta0), 1./lambda, le))) .^2)
62
63 % Pertes
64 alphaFP=alphaw-1/(2*ld)*log(R1*R2);          %pertes pour la puce      ...
        % FP => indépendant de lambda
65 figure(2)
66 plot(1e-2./lambda, alphaEC(alphaw, ld, R1, r2eff(sqrt(R2),
67     r3(gammaTL, R3, f, lambda, lambdaG, d, thetaG, theta0),
68     1./lambda, le)), 1e-2./lambda, alphaFP*ones(size(lambda)))
69
70
71 % Mode FP qui émettrait
72 a=fix(2*nd*ld/max(lambda));
73 b=fix(2*nd*ld/min(lambda));
74 l=a:1:b;
75 lambdaFP=inline('2*nd*ld./l','l','nd','ld');
76 [C1, I1] = min(abs(lambdaFP(l, nd, ld)-lambda0));
77 lambdaFP0=lambdaFP(l(I1), nd, ld);
78 sigmaFP0=1/lambdaFP(l(I1), nd, ld);
79 ISLFP=1/(2*nd*ld*100) % en cm-1
80
81 % Mode EC qui émet
82 p1=mod(angle(r2eff(sqrt(R2), r3(gammaTL, R3, f, lambda, lambdaG, d,
83 thetaG, theta0), 1./lambda, le))+4*pi*nd*ld./lambda, 2*pi);
84 b1=find((abs(p1)<2e-2) | (abs(p1)-2*pi>-2e-2));
85
86 [C2, I2] = min(alphaEC(alphaw, ld, R1, r2eff(sqrt(R2),
87     r3(gammaTL, R3, f, lambda(b1), lambdaG, d, thetaG, theta0),
88     1./lambda(b1), le)));
89
90 lambdaEC0=lambda(b1(I2));
91 sigmaEC0=1/lambda(b1(I2));
92 ISLEC=1/(2*(nd*ld*100+le*100)) % en cm-1
93
94
95 figure(2)
96 hold on

```

```

97 plot(1e-2./lambdaFP(1,nd,ld),alphaFP*ones(size(lambdaFP ...
    (1,nd,ld))), 'm.',1e-2./lambdaFP0,alphaEC(alphaw,ld,R1,
98 r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,lambdaFP0,lambdaG,d,
99 thetaG,theta0),1./lambdaFP0,le)), 'g.',
100 1e-2./lambda(b1),alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),
101 r3(gammaTL,R3,f,lambda(b1),lambdaG,d,thetaG,theta0),
102 1./lambda(b1),le)), 'k.',1e-2./lambda(b1(I2)),
103 alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,
104 lambda(b1(I2)),lambdaG,d,thetaG,theta0),
105 1e-2./lambda(b1(I2)),le)), 'r.')
106
107 gFP=alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,
108 lambda(b1(I2)),lambdaG,d,thetaG,theta0),1./lambda(b1(I2)),
109 le))*((h*c)^2*1e-4*(sigmaEC0-sigmaFP0)^2+gamma32^2)
110 /gamma32^2;
111
112 %% Rotation du réseau
113 LambdaG=linspace(7.100,7.900,8000)*1e-4/100;
114 ThetaG=asin(N*8e-6/2);
115 LambdaFP=NaN.*ones(size(LambdaG));
116 LambdaEC=LambdaFP;
117
118 parfor k=1:length(LambdaG)
119     Lambda=linspace(LambdaG(k)-0.005e-6,LambdaG(k)
120                     +0.005e-6,3000);
121     a=fix(2*nd*ld/max(Lambda));
122     b=fix(2*nd*ld/min(Lambda));
123     p1=mod(angle(r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,Lambda,
124     LambdaG(k),d,ThetaG,theta0),1./Lambda,le))
125     +4*pi*nd*ld./Lambda,2*pi);
126
127     b1=find((abs(p1)<5e-2) | (abs(p1)-2*pi>-5e-2));
128
129     [C2,I2] = min(alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),r3 ...
130         (gammaTL,R3,f,Lambda(b1),LambdaG(k),d,ThetaG,
131         theta0),1./Lambda(b1),le)));
132
133     gFP0=alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),r3 ...
134         (gammaTL,R3,f,Lambda(b1(I2)),LambdaG(k),d,ThetaG,
135         theta0),1./Lambda(b1(I2)),le))*((h*c)^2*
136         (1./Lambda(b1(I2))-sigmaFP0)^2+gamma32^2)
137         /((gamma32)^2);

```

```

136
137     if gFP0>alphaFP;
138         LambdaFP(k)=lambdaFP0;
139     else LambdaEC(k)=Lambda(b1(I2));
140     end
141 end
142
143 figure(5), plot(LambdaG,LambdaEC,'+')
144 figure(5), hold on, plot(LambdaG,LambdaFP,'g.')
```

%en lambda

```

145
146 figure(6), plot(1e-2./LambdaG,1e-2./LambdaEC, '.')
147 figure(6), hold on, plot(1e-2./LambdaG,1e-2./LambdaFP,'g.')
```

% en sigma

```

148
149
150 figure(8), plot((asin(N.*LambdaG./2).*180/pi)-33.57,
151                1e-2./LambdaEC, '.')
152
153 figure(8), hold on, plot((asin(N.*LambdaG./2).*180./pi)
154                        -33.57,1e-2./LambdaFP,'g.')
```

%en deg

```

155
156 return
157
158 %% Translation du réseau
159 m=(0:00.005:25.0)/1000; % variation de la longueur de la
160                        % cavité externe en m
161 LambdaFP=NaN.*ones(size(m));
162 LambdaEC=LambdaFP;
163
164 LambdaG1=7.576e-4/100;
165 Lambda=linspace(LambdaG1-0.005e-6,LambdaG1+0.005e-6,3000);
166 a=fix(2*nd*ld/max(Lambda));
167 b=fix(2*nd*ld/min(Lambda));
168 l=a:1:b;
169
170 for p=1:length(m)
171     p1=mod(angle(r2eff(sqrt(R2)),r3(gammaTL,R3,f,Lambda,
172     LambdaG1,d,thetaG,theta0),1./Lambda,1e+m(p)))
173     +4*pi*nd*ld./Lambda,2*pi);
174
175     b1=find((abs(p1)<5e-2) | (abs(p1)-2*pi>-5e-2));
176
177     [C2,I2] = min(alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),
```

```

178         r3(gammaTL,R3,f,Lambda(b1),LambdaG1,d,thetaG,
179         theta0),1./Lambda(b1),le+m(p)));
180
181     gFP0=alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,
182     Lambda(b1(I2)),LambdaG1,d,thetaG,theta0),
183     1./Lambda(b1(I2)),le+m(p)).*(h*c).^2.*
184     (1./Lambda(b1(I2))-sigmaFP0).^2+gamma32.^2)
185     /((gamma32).^2);
186
187     if gFP0>alphaFP;
188         LambdaFP(p)=lambdaFP0;
189     else LambdaEC(p)=Lambda(b1(I2));
190     end
191 end
192
193 figure(9),plot(100*(le+m),LambdaEC,'+')
194 figure(9),hold on,plot(100*(le+m),LambdaFP,'g.')
195 SigmaEC=1e-2./LambdaEC;
196 figure(11),plot(100*(le+m),SigmaEC,'-+')
197
198 return
199
200 %% Translation du mode de cavité étendue : cas d'une cavité
201 % parfaite R2=0
202
203 % Détermination de l'indice du mode k et ajustement =>
204 % DETERMINATION de la valeur de départ pour le0
205 k = round(2*(nd*ld+le0)/lambdaG0);
206 le0 = k*lambdaG0/2-nd*ld;      % longueur EC de départ
207
208 % Variation de la longueur de cavité externe
209 m = (0.00:0.0005:3.000)/1000; % variation de longueur EC en m
210 le = NaN.*ones(size(m));
211 Sigma = NaN.*ones(size(m));
212 for p = 1:1:length(m)
213     le(p) = le0+m(p);
214     Sigma(p) = 1e-2*k/(2*(nd*ld+le(p)));
215 % SOUS RESERVE DE CHANGER L'ANGLE DU RESEAU DE FACON A SUIVRE % LE ...
216     %         avec lambdaG=1e-2./Sigma
217 % SINON, ON OBSERVERA DES SAUTS DE MODE
218 end

```

```

219
220 figure(11)
221 plot(100.*le,Sigma,'k.')
222
223 return
224
225 %% Translation du peigne des modes de cavité étendue : cas
226 % d'une cavité réelle R2>0
227
228 m=(0.000:0.001:0.100)/1000;    % variation de la longueur de la
229                                % cavité externe en m
230 le1=NaN.*ones(length(m));
231 nbmodes=le1;
232 z=100*(le+m(length(m)));
233
234 for p=1:length(m);
235     le1(p)=le+m(p);
236     p1=mod(angle(r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,lambda,
237     lambdaG,d,thetaG,theta0),1./lambda,le1(p)))
238     +4*pi*nd*ld./lambda,2*pi);
239
240     b1=find((abs(p1)<1e-3)|(abs(p1)-2*pi>-1e-3));
241     nbmodes(p)=length(lambda(b1));
242
243     figure(12)
244     hold on
245     plot(1e-2./lambda(b1),le1(p)*100,'b.')
246     xlim=([1290,1352]);
247     ylim([le*100,z]);
248     pause(0.002)
249 end
250 grid
251
252 return
253
254 %% Variation "continue" de la longueur d'onde émise :
255
256 m = (0.00:1e-4:1.00);           % en cm-1
257 le = (4.20:0.00001:6.70)./100; % longueur EC en m
258 sol = nan(1,length(m));
259 nosol = nan(1,length(m));
260

```

```

261 parfor ind = 1:1:length(m)
262     p1=mod(angle(r2eff(sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,
263     1e-2/(SigmaEC0+m(ind)),1e-2/(SigmaEC0+m(ind)),d,
264     asin(N/2.*1e-2/(SigmaEC0+m(ind))),theta0),(SigmaEC0    ...
        +m(ind))*100,le))+4*pi*nd*ld*(SigmaEC0+m(ind))*100,
265     2*pi);
266
267     b1 = find((abs(p1)<2e-2)|(abs(p1)-2*pi>-2e-2));
268     b2 = isempty(b1);
269     if b2==0
270         [C1,I1] = min(alphaEC(alphaw,ld,R1,r2eff(
271             sqrt(R2),r3(gammaTL,R3,f,1e-2/(SigmaEC0
272             +m(ind)),1e-2/(SigmaEC0+m(ind)),d,
273             asin(N/2.*1e-2/(SigmaEC0+m(ind))),
274             theta0),(SigmaEC0+m(ind))*100,le(b1))));
275
276         sol(ind)=le(b1(I1));
277     else
278         if ind==m(length(m))
279             nosol(ind)=LambdaG0;
280         else
281             end
282     end
283 end
284
285 theta=asin(N/2.*1e-2./(SigmaEC0+m)).*180./pi;
286
287 figure(13)
288 subplot(3,1,1),plot(m,sol,'.-')
289 subplot(3,1,2),plot(m,theta,'.-')
290 subplot(3,1,3),plot(m,sol,'.-')
291
292 return

```

# Bibliographie

- [1] J. FAIST, F. CAPASSO, D.L. SIVCO, C. SIRTORI, A.L. HUTCHINSON et A.Y. CHO : Quantum cascade laser. *Science*, 264:553–556, 1994.
- [2] C. STOEFFLER : Communication personnelle.
- [3] Q.K. YANG, B. HINKOV, F. FUCHS, W. BRONNER, K. KOHLER, J. WAGNER, R. MAULINI et J. FAIST : Rate equations analysis of external-cavity quantum cascade lasers. *Journal of Applied Physics*, 107(4):043109–1–043109–7, 2010.
- [4] M. CARRAS : Communication personnelle.
- [5] T. TSAI et G. WYSOCKI : Active wavelength control of an external cavity quantum cascade laser. *Applied Physics B*, 109(3):415–421, 2012.
- [6] F. CAPASSO, C. GMACHL, D.L. SIVCO et A.Y. CHO : Quantum cascade lasers. *Physics World*, 12(6):27–33, 1999.
- [7] L. HVOZDARA, S. GIANORDOLI, G. STRASSER, W. SCHRENK, K. UNTERRAINER, E. GORNIK, Ch.S.S.S MURTHY, M. KRAFT, V. PUSTOGOW et B. MIZAIKOFF : GaAs/AlGaAs quantum cascade laser - a source for gas absorption spectroscopy. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 7(1 - 2):37–39, 2000.
- [8] J. FAIST, C. GMACHL, F. CAPASSO, C. SIRTORI, D.L. SIVCO, J.N. BAILLARGEON et A.Y. CHO : Distributed feedback quantum cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 70(20):2670–2672, 1997.
- [9] M. BECK, D. HOFSTETTER, T. AELLEN, J. FAIST, U. OESTERLE, M. ILEGEMS, E. GINI et H. MELCHIOR : Continuous wave operation of a mid-infrared semiconductor laser at room temperature. *Science*, 295(5553):301–305, 2002.
- [10] A. EVANS et M. RAZEGHI : Reliability of strain-balanced  $\text{Ga}_{0.331}\text{In}_{0.669}\text{As}/\text{Al}_{0.659}\text{In}_{0.341}\text{As}/\text{InP}$  quantum-cascade lasers under continuous-wave room-temperature operation. *Applied Physics Letters*, 88(26):261106–1–261106–3, 2006.

- [11] A. GROSSEL, V. ZÉNINARI, B. PARVITTE, L. JOLY, D. COURTOIS et G. DURRY : Quantum cascade laser spectroscopy of N<sub>2</sub>O in the 7.9  $\mu\text{m}$  region for the in situ monitoring of the atmosphere. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(10):1845–1855, 2008.
- [12] L. JOLY, F. GIBERT, B. GROUIEZ, A. GROSSEL, B. PARVITTE, G. DURRY et V. ZÉNINARI : A complete study of CO<sub>2</sub> line parameters around 4845  $\text{cm}^{-1}$  for lidar applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 109(3):426–434, 2008.
- [13] B. GROUIEZ, V. ZÉNINARI, L. JOLY et B. PARVITTE : Pulsed quantum-cascade-laser spectroscopy with intermediate-size pulses : application to NH<sub>3</sub> in the 10  $\mu\text{m}$  region. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 100(2):265–273, 2010.
- [14] L. JOLY, V. ZÉNINARI, T. DECARPENTERIE, J. COUSIN, B. GROUIEZ, D. MAMMEZ, G. DURRY, M. CARRAS, X. MARCADET et B. PARVITTE : Continuous-wave quantum cascade lasers absorption spectrometers for trace gas detection in the atmosphere. *Laser Physics*, 21(4):805–812, 2011.
- [15] L. JOLY, T. DECARPENTERIE, N. DUMELIE, X. THOMAS, I. MAPPE-FOGAING, J. COUSIN, D. MAMMEZ, R. VALLON, G. DURRY, B. PARVITTE, M. CARRAS, X. MARCADET et V. ZÉNINARI : Development of a versatile atmospheric N<sub>2</sub>O sensor based on quantum cascade laser technology at 4.5  $\mu\text{m}$ . *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 103(3):717–723, 2011.
- [16] M.W. SIGRIST : Laser photoacoustic spectrometry for trace gas monitoring. *The Analyst*, 119(4):525–531, 1994.
- [17] M.B. PUSHKARSKY, M.E. WEBBER, T. MACDONALD et C.K.N. PATEL : High-sensitivity, high-selectivity detection of chemical warfare agents. *Applied Physics Letters*, 88(4):044103–1–044103–3, 2006.
- [18] M.B. PUSHKARSKY, I.G. DUNAYEVSKIY, M. PRASANNA, A.G. TSEKOUN, R. GO et C.K.N. PATEL : High-sensitivity detection of TNT. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(52):19630–19634, 2006.
- [19] V. ZÉNINARI : Spectrométrie photoacoustique - application à l'analyse de gaz. *Techniques de l'Ingénieur*, base documentaire : TIB390DUO.(ref. article : p2890), 2007.
- [20] V. ZÉNINARI, A. GROSSEL, L. JOLY, T. DECARPENTERIE, B. GROUIEZ, B. BONNO et B. PARVITTE : Photoacoustic spectroscopy for trace gas detection with cryogenic

- and room-temperature continuous-wave quantum cascade lasers. *Central European Journal of Physics*, 8(2):194–201, 2010.
- [21] A. GROSSEL, V. ZÉNINARI, B. PARVITTE, L. JOLY et D. COURTOIS : Optimization of a compact photoacoustic quantum cascade laser spectrometer for atmospheric flux measurements : application to the detection of methane and nitrous oxide. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 88:483–492, 2007.
- [22] A. GROSSEL, V. ZÉNINARI, L. JOLY, B. PARVITTE, G. DURRY et D. COURTOIS : Photoacoustic detection of nitric oxide with a Helmholtz resonant quantum cascade laser sensor. *Infrared Physics & Technology*, 51:95–101, 2007.
- [23] V. MARÉCAL, M. PIRRE, E. D. RIVIÈRE, N. POUVESLE, J. N. CROWLEY, S. R. FREITAS et K. M. LONGO : Modelling the reversible uptake of chemical species in the gas phase by ice particles formed in a convective cloud. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(10):4977–5000, 2010.
- [24] X. M. LIU, E. D. RIVIÈRE, V. MARÉCAL, G. DURRY, A. HAMDOUNI, J. ARTETA et S. KHAYKIN : Stratospheric water vapour budget and convection overshooting the tropopause : modelling study from SCOUT-AMMA. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(17):8267–8286, 2010.
- [25] F. ZISKA, B. QUACK, K. ABRAHAMSSON, S. D. ARCHER, E. ATLAS, T. BELL, J. H. BUTLER, L. J. CARPENTER, C. E. JONES, N. R. P. HARRIS, H. HEPACH, K. G. HEUMANN, C. HUGHES, J. KUSS, K. KRÜGER, P. LISS, R. M. MOORE, A. ORLIKOWSKA, S. RAIMUND, C. E. REEVES, W. REIFENHÄUSER, A. D. ROBINSON, C. SCHALL, T. TANHUA, S. TEGTMEIER, S. TURNER, L. WANG, D. WALLACE, J. WILLIAMS, H. YAMAMOTO, S. YVON-LEWIS et Y. YOKOUCHI : Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(17):8915–8934, 2013.
- [26] M. von HOBE, S. BEKKI, S. BORRMANN, F. CAIRO, F. D’AMATO, G. DI DONFRANCESCO, A. DÖRNBRACK, A. EBERSOLDT, M. EBERT, C. EMDE, I. ENGEL, M. ERN, W. FREY, S. GENCO, S. GRIESSBACH, J.-U. GROOSS, T. GULDE, G. GÜNTHER, E. HÖSEN, L. HOFFMANN, V. HOMONNAI, C.R. HOYLE, I.S.A. ISAKSEN, D.R. JACKSON, I.M. JÁNOSI, R.L. JONES, K. KANDLER, C. KALICINSKY, A. KEIL, S.M. KHAYKIN, F. KHOSRAWI, R. KIVI, J. KUTTIPPURATH, J.C. LAUBE, F. LEFÈVRE, R. LEHMANN, S. LUDMANN, B.P. LUO, M. MARCHAND, J. MEYER, V. MITEV, S. MOLLEKER, R. MÜLLER, H. OELHAF, F. OLSCHESWSKI, Y. ORSOLINI, T. PETER, K. PFEILSTICKER, C. PIESCH, M. C. PITTS, L.R. POOLE, F.D. POPE,

- F. RAVEGNANI, M. REX, M. RIESE, T. RÖCKMANN, B. ROGNERUD, A. ROIGER, C. ROLF, M.L. SANTEE, M. SCHEIBE, C. SCHILLER, H. SCHLAGER, M. Siciliani de CUMIS, N. SITNIKOV, O.A. SØVDE, R. SPANG, N. SPELTEN, F. STORDAL, O. SUMIŃSKA-EBERSOLDT, A. ULANOVSKI, J. UNGERMANN, S. VICIANI, C.M. VOLK, M. vom SCHEIDT, P. von der GATHEN, K. WALKER, T. WEGNER, R. WEIGEL, S. WEINBRUCH, G. WETZEL, F.G. WIENHOLD, I. WOHLTMANN, W. WOIWODE, I.A.K. YOUNG, V. YUSHKOV, B. ZOBRIST et F. STROH : Reconciliation of essential process parameters for an enhanced predictability of Arctic stratospheric ozone loss and its climate interactions (RECONCILE) : activities and results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(18):9233–9268, 2013.
- [27] J.U.L. BALDINI, L.M. BALDINI, F. McDERMOTT et N. CLIPSON : Carbon dioxide sources, sinks, and spatial variability in shallow temperate zone caves : Evidence from ballynamintra cave, ireland. *Journal of Cave and Karst Studies*, 68(1):4–11, 2006.
- [28] D. RICHTER, A. FRIED, B.P. WERT, J.G. WALEGA et F.K. TITTEL : Development of a tunable mid-IR difference frequency laser source for highly sensitive airborne trace gas detection. *Applied Physics B*, 75(2-3):281–288, 2002.
- [29] P. WERLE, F. SLEMR, K. MAURER, R. KORMANN, R. MUCKE et B. JANKER : Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, 37:101–114, 2002.
- [30] L. JOLY, B. PARVITTE, V. ZÉNINARI et G. DURRY : Development of a compact CO<sub>2</sub> sensor open to the atmosphere and based on near-infrared laser technology at 2.68  $\mu\text{m}$ . *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 86:743–748, 2007.
- [31] M. GHYSELS, G. DURRY, N. AMAROCHE, J. COUSIN, L. JOLY, E.D. RIVIERE et L. BEAUMONT : A lightweight balloon-borne laser diode sensor for the in-situ measurement of CO<sub>2</sub> at 2.68 micron in the upper troposphere and the lower stratosphere. *Applied Physics B*, 107(1):213–220, 2012.
- [32] J.A. NWABOH, O. WERHAHN, P. ORTWEIN, D. SCHIEL et V. EBERT : Laserspectrometric gas analysis : CO<sub>2</sub> - TDLAS at 2  $\mu\text{m}$ . *Measurement Science and Technology*, 24(1):015202–1–015202–12, 2013.
- [33] Maryline PFLIEGER : *Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques*. Thèse de doctorat, Université de Provence, Juin 2009.

- 
- [34] K.-H. KIM, S.A. JAHAN et E. KABIR : A review of breath analysis for diagnosis of human health. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 33(0):1–8, 2012.
- [35] M.W. SIGRIST : *Air monitoring by spectroscopic techniques*, volume 127. Wiley-Interscience, 1994.
- [36] P.H. FLAMANT : Lidars atmosphériques et météorologiques principes fondamentaux. *Techniques de l'ingénieur Systèmes optroniques*, base documentaire : TIB453DUO.(ref. article : e4310), 2008.
- [37] G. EHRET, C. KIEMLE, M. WIRTH, A. AMEDIEK, A. FIX et S. HOUWELING : Space-borne remote sensing of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O by integrated path differential absorption lidar : a sensitivity analysis. *Applied Physics B*, 90(3-4):593–608, 2008.
- [38] A. PAL, C. D. CLARK, M. SIGMAN et D.K. KILLINGER : Differential absorption lidar CO<sub>2</sub> laser system for remote sensing of TATP related gases. *Appl. Opt.*, 48(4):B145–B150, 2009.
- [39] D. SAKAIZAWA, C. NAGASAWA, T. NAGAI, M. ABO, Y. SHIBATA, M. NAKAZATO et T. SAKAI : Development of a 1.6  $\mu\text{m}$  differential absorption lidar with a quasi-phase-matching optical parametric oscillator and photon-counting detector for the vertical CO<sub>2</sub> profile. *Applied Optics*, 48(4):748–757, 2009.
- [40] T.F. REFAAT, S. ISMAIL, G.J. KOCH, M. RUBIO, T.L. MACK, A. NOTARI, J.E. COLLINS, J. LEWIS, R. DE YOUNG, Yonghoon CHOI, M.N. ABEDIN et U.N. SINGH : Backscatter 2- $\mu\text{m}$  lidar validation for atmospheric CO<sub>2</sub> differential absorption lidar applications. *Geoscience and Remote Sensing, IEEE Transactions on*, 49(1):572–580, 2011.
- [41] T. KOSTIUK et M.J. MUMMA : Remote sensing by ir heterodyne spectroscopy. *Applied optics*, 22(17):2644–2654, 1983.
- [42] J.M. HARLANDER, F.L. ROESLER, J.G. CARDON, C.R. ENGLERT et R.R. CONWAY : Shimmer : A spatial heterodyne spectrometer for remote sensing of Earth ' middle atmosphere. *Appl. Opt.*, 41(7):1343–1352, 2002.
- [43] B. PARVITTE, V. ZÉNINARI, C. THIÉBEAUX, A. DELAHAIGUE et D. COURTOIS : Infrared laser heterodyne systems. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60(5):1193–1213, 2004.
- [44] G. SONNABEND, D. WIRTZ et R. SCHIEDER : Evaluation of quantum-cascade lasers as local oscillators for infrared heterodyne spectroscopy. *Applied Optics*, 44(33):7170–7172, 2005.

- [45] V. ZÉNINARI, A. VICET, B. PARVITTE, L. JOLY et G. DURRY : In situ sensing of atmospheric CO<sub>2</sub> with laser diodes near 2.05  $\mu\text{m}$  : a spectroscopic study. *Infrared Physics & Technology*, 45(3):229–237, 2004.
- [46] Sabine CRURAIRE : *Développement d'un Spectromètre cw-CRDS et son Application à l'étude de Mécanismes de Réaction en Chambre de Simulation Atmosphérique*. Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille I, Décembre 2005.
- [47] M. MAZURENKA, A.J. ORR-EWING, R. PEVERALL et G.A.D. RITCHIE : Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers. *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C : Physical Chemistry*, 101:100–142, 2005.
- [48] G. DURRY, N. AMAROUCHE, L. JOLY, X. LIU, B. PARVITTE et V. ZÉNINARI : Laser diode spectroscopy of H<sub>2</sub>O at 2.63  $\mu\text{m}$  for atmospheric applications. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 90(3–4):573–580, 2008.
- [49] Jérémie COURTOIS : *Développement de systèmes multipassages pour application à la spectroscopie d'absorption : Cavity Ring Down Spectroscopy multimode et cellule à passages multiples*. Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, Orsay ONERA, Decembre 2009.
- [50] X. CHAO, J.B. JEFFRIES et R.K. HANSON : Wavelength-modulation-spectroscopy for real-time, in situ no detection in combustion gases with a 5.2  $\mu\text{m}$  quantum-cascade laser. *Applied Physics B*, 106(4):987–997, 2012.
- [51] M.B. PUSHKARSKY, M.E. WEBBER et C.K.N. PATEL : Ultra-sensitive ambient ammonia detection using CO<sub>2</sub>-laser-based photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 77(4):381–385, 2003.
- [52] M. WOLFF, H.G. GRONINGA, H. HARDE et M. DRESSLER : Photoacoustic sensor for VOC's : First step towards a lung cancer breath test. *In Diagnostic Optical Spectroscopy in Biomedicine III*, pages WI1–WI5. Optical Society of America, 2005.
- [53] E. HOLTHOFF, J. BENDER, P. PELLEGRINO et A. FISHER : Quantum cascade laser-based photoacoustic spectroscopy for trace vapor detection and molecular discrimination. *Sensors*, 10:1986–2002, 2010.
- [54] L.S. ROTHMAN, I.E. GORDON, A. BARBE, D.Chris BENNER, P.F. BERNATH, M. BIRK, V. BOUDON, L.R. BROWN, A. CAMPARGUE, J.-P. CHAMPION, K. CHANCE, L.H. COUDERT, V. DANA, V.M. DEVI, S. FALLY, J.-M. FLAUD, R.R. GAMACHE, A. GOLDMAN, D. JACQUEMART, I. KLEINER, N. LACOME,

- W.J. LAFFERTY, J.-Y. MANDIN, S.T. MASSIE, S.N. MIKHAILENKO, C.E. MILLER, N. MOAZZEN-AHMADI, O.V. NAUMENKO, A.V. NIKITIN, J. ORPHAL, V.I. PEREVALOV, A. PERRIN, A. PREDOI-CROSS, C.P. RINSLAND, M. ROTGER, M. ŠIMEČKOVÁ, M.A.H. SMITH, K. SUNG, S.A. TASHKUN, J. TENNYSON, R.A. TOTH, A.C. VANDAELE et J. VANDER AUWERA : The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9–10):533–572, 2009.
- [55] J. HUMLÍČEK : An efficient method for evaluation of the complex probability function : The voigt function and its derivatives. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 21(4):309–313, 1979.
- [56] J. HUMLÍČEK : Optimized computation of the voigt and complex probability functions. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 27(4):437–444, 1982.
- [57] V. ZÉNINARI, V.A. KAPITANOV, D. COURTOIS et Yu.N. PONOMAREV : Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection. *Infrared Physics & Technology*, 40:1–23, 1999.
- [58] K. SONG, H.K. CHA, V.A. KAPITANOV, Yu.N. PONOMAREV, A.P. ROSTOV, D. COURTOIS, B. PARVITTE et V. ZÉNINARI : Differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for spectroscopy and gas analysis with room-temperature diode lasers. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 75:215–227, 2002.
- [59] A. GROSSEL, V. ZÉNINARI, L. JOLY, B. PARVITTE, D. COURTOIS et G. DURRY : New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser sensor : A comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers. *Spectrochimica Acta, Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 63:1021–1028, 2006.
- [60] C. SIRTORI et J. NAGLE : Quantum cascade lasers : the quantum technology for semiconductor lasers in the mid-far-infrared. *Comptes Rendus Physique*, 4(6): 639–648, 2003.
- [61] R.F. CURL, F. CAPASSO, C. GMACHL, A.A. KOSTEREV, B. MCMANUS, R. LEWICKI, M. PUSHARSKY, G. WYSOCKI et F.K. TITTEL : Quantum cascade lasers in chemical physics. *Chemical Physics Letters*, 487:1–18, 2010.
- [62] A.A. KOSTEREV, G. WYSOCKI, Y. BAKHIRKIN, S. SO, R. LEWICKI, M. FRASER, F.K. TITTEL et R.F. CURL : Application of quantum cascade lasers to trace gas analysis. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 90 (2):165–176, 2008.

- [63] J.A. GIORDMAINE et Robert C. MILLER : Tunable Coherent Parametric Oscillation in  $\text{LiNbO}_3$  at Optical Frequencies. *Physical Review Letters*, 14:973–976, 1965.
- [64] A. AMEDIEK, A. FIX, M. WIRTH et G. EHRET : Development of an OPO system at  $1.57 \mu\text{m}$  for integrated path DIAL measurement of atmospheric carbon dioxide. *Applied Physics B*, 92(2):295–302, 2008.
- [65] I. BREUNIG, D. HAERTLE et K. BUSE : Continuous-wave optical parametric oscillators : recent developments and prospects. *Applied Physics B*, 105(1):99–111, 2011.
- [66] A. GODARD, M. RAYBAUT, M. LEFEBVRE, A.-M. MICHEL et M. PÉALAT : Tunable mid-infrared optical parametric oscillator with intracavity parametric amplification based on a dual-grating PPLN crystal. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 109(4):567–571, 2012.
- [67] A. SILVA et I.D. LINDSAY : Wavelength-swept optical parametric oscillator for broadband mid-infrared spectroscopy. *Applied Physics B*, 107(3):685–689, 2012.
- [68] J. COURTOIS, R. BOUCHENDIRA, M. CADORET, I. RICCIARDI, S. MOSCA, M. De ROSA, P. De NATALE et J.-J. ZONDY : High-speed multi-THz-range mode-hop-free tunable mid-IR laser spectrometer. *Opt. Lett.*, 38(11):1972–1974, 2013.
- [69] B.G. LEE, M.A. BELKIN, C. PFLÜGL, L. DIEHL, H.A. ZHANG, R.M. AUDET, J. MACARTHUR, D.P. BOUR, S.W. CORZINE, G.E. HÖFLER et F. CAPASSO : DFB quantum cascade laser arrays. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 45(5):554–565, 2009.
- [70] B.G. LEE, H.A. ZHANG, C. PFLÜGL, L. DIEHL, M.A. BELKIN, M. FISCHER, A. WITTMANN, J. FAIST et F. CAPASSO : Broadband distributed-feedback quantum cascade laser array operating from  $8.0$  to  $9.8 \mu\text{m}$ . *IEEE Photonics Technology Letters*, 21(13):914–916, 2009.
- [71] B.G. LEE, J. KANSKY, A.K. GOYAL, C. PFLÜGL, L. DIEHL, M.A. BELKIN, A. SANCHEZ et F.A. CAPASSO : Beam combining of quantum cascade laser arrays. *Opt. Express*, 17(18):16216–16224, Aug 2009.
- [72] E. MUJAGIC, C. SCHWARZER, Y. YAO, J. CHEN, C. GMACHL et G. STRASSER : Two-dimensional broadband distributed-feedback quantum cascade laser arrays. *Applied Physics Letters*, 98(14):141101–1—141101–3, 2011.
- [73] J.S. LAWRENCE : *Diode Lasers with Optical-Feedback, Optical-Injection, and Phase-Conjugate Feedback*. Thèse de doctorat, Macquarie University, 2000.

- 
- [74] C. YE : *Tunable External Cavity Diode Laser*. New Jersey ; London ; Singapore : World scientific,, première édition, 2004.
- [75] B. MROZIEWICZ : External cavity wavelength tunable semiconductor lasers - a review. *Opto-Electronics Review*, 16(4):347–366, 2008.
- [76] Richard MAULINI : *Broadly tunable mid-infrared quantum cascade lasers for spectroscopic applications*. Thèse de doctorat, Université de Neuchatel, November 2006.
- [77] A. HUGI, R. MAULINI et J. FAIST : External cavity quantum cascade laser. *Semiconductor Science and Technology*, 25(8):083001–1—083001–14, 2010.
- [78] M.G. LITTMAN et H.J. METCALF : Spectrally narrow pulsed dye laser without beam expander. *Applied Optics*, 17(14):2224–2228, 1978.
- [79] R. MAULINI, M. BECK, J. FAIST et E. GINI : Broadband tuning of external cavity bound-to-continuum quantum-cascade lasers. *Applied Physics Letters*, 84(10):1659–1661, 2004.
- [80] G. WYSOCKI, R.F. CURL, F.K. TITTEL, R. MAULINI, J.M. BULLIARD et J. FAIST : Widely tunable mode-hop free external cavity quantum cascade laser for high resolution spectroscopic applications. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 81:769–777, 2005.
- [81] R. MAULINI, A. MOHAN, M. GIOVANNINI, J. FAIST et E. GINI : External cavity quantum-cascade laser tunable from 8.2 to 10.4  $\mu m$  using a gain element with a heterogeneous cascade. *Applied Physics Letters*, 88(20):201113–1—201113–3, 2006.
- [82] G. WYSOCKI, R. LEWICKI, R.F. CURL, F.K. TITTEL, L. DIEHL, F. CAPASSO, M. TROCCOLI, G. HOFLE, D. BOUR, S. CORZINE, R. MAULINI, M. GIOVANNINI et J. FAIST : Widely tunable mode-hop free external cavity quantum cascade lasers for high resolution spectroscopy and chemical sensing. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 92:305–311, 2008.
- [83] G.P. LUO, C. PENG, H.Q. LE, S.S. PEI, H. LEE, W.-Y. HWANG, B. ISHAUG, J. UM et C.-H. LIN : Broadly wavelength-tunable external cavity mid-infrared quantum cascade lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 38(5):486–494, 2002.
- [84] G.P. LUO, C. PENG, H.Q. LE, S.S. PEI, W.-Y. HWANG, B. ISHAUG, J. UM, J.N. BAILLARGEON et C.-H. LIN : Grating-tuned external-cavity quantum-cascade semiconductor lasers. *Applied Physics Letters*, 78(19):2834–2836, 2001.
- [85] <http://www.daylightsolutions.com/technology/qcltechnology.htm>.

- [86] J.-M. MELKONIAN, M. RAYBAUT, A. GODARD, J. PETIT et M. LEFEBVRE : Time-resolved spectral characterization of a pulsed external-cavity quantum cascade laser. *In Proceeding SPIE, Optics and Photonics for Counterterrorism, Crime Fighting, and Defence VIII*, volume 8546, pages 584607–1—854607–9, 2012.
- [87] A.A. KOSTEREV, P.R. BUERKI, L. DONG, M. REED, T. DAY et F.K. TITTEL : QEPAS detector for rapid spectral measurements. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 100(1):173–180, 2010.
- [88] L. DONG, R. LEWICKI, K. LIU, P.R. BUERKI, M.J. WEIDA et F.K. TITTEL : Ultra-sensitive carbon monoxide detection by using EC-QCL based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 107:275–283, 2012.
- [89] A. KACHANOV, S. KOULIKOV et F.K. TITTEL : Cavity-enhanced optical feedback-assisted photo-acoustic spectroscopy with a 10.4  $\mu\text{m}$  external cavity quantum cascade laser. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 110(1):47–56, 2013.
- [90] V. ZÉNINARI, B. PARVITTE, D. COURTOIS, V.A. KAPITANOV et Yu.N. PONOMAREV : Methane detection on the sub-ppm level with a near-infrared diode laser photoacoustic sensor. *Infrared Physics & Technology*, 44(4):253–261, 2003.
- [91] K.M. DUBOVSKI : Breath analysis as a technique in clinical chemistry. *Clinical Chemistry*, 20(8):966–972, 1974.
- [92] D. MARCHENKO, J. MANDON, S.M. CRISTESCU, P.J.F.M. MERKUS et F.J.M. HARRÉN : Quantum cascade laser-based sensor for detection of exhaled and biogenic nitric oxide. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 111:359–365, 2013.
- [93] A.H. KARS, J.M. BOGAARD, T. STIJNEN, J. DE VRIES, A.F.M. VERBRAAK et C. HILVERING : Dead space and slope indices from the expiratory carbon dioxide tension- volume curve. *European Respiratory Journal*, 10(8):1829–1836, 1997.
- [94] S.W. SHARPE, T.J. JOHNSON, R.L. SAMS, P.M. CHU, G.C. RHODERICK et P.A. JOHNSON : Gas-phase database for quantitative infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 58(12):1452–1461, 2004.
- [95] <http://nwir.pnl.gov>.
- [96] D. MAMMEZ, C. STOEFFLER, J. COUSIN, R. VALLON, M.H. MAMMEZ, L. JOLY, B. PARVITTE et V. ZÉNINARI : Photoacoustic gas sensing with a commercial external cavity-quantum cascade laser at 10.5  $\mu\text{m}$ . *Infrared Physics & Technology*, 61(0):14–19, 2013.

- 
- [97] C. VOUMARD, R. SALATHE et H. WEBER : Resonance amplifier model describing diode lasers coupled to short external resonators. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 12:369–378, 1977.
- [98] A. OLSON et C.L. TANG : Coherent optical interference effect in external-cavity semiconductor laser. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 17(8):1320–1323, 1981.
- [99] M. HOUSSIN, B. FERMIGIER et M. DESAINTFUSCIEN : Simulation of the frequency behavior of external-cavity semiconductor lasers. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 37(7):833–837, 2003.
- [100] C. PALMER : *Diffraction Grating Handbook*. New York : THERMO RGL, cinquième édition, 2002.
- [101] J. FAIST, D. HOFSTETTER, M. BECK, T. AELLEN, M. ROCHAT et S. BLASER : Bound-to-continuum and two-phonon resonance, quantum-cascade lasers for high duty cycle, high-temperature operation. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 38(6):533–546, 2002.
- [102] C.J. HAWTHORN, K.P. WEBER et R.E. SCHOLTEN : Littrow configuration tunable external cavity diode laser with fixed direction output beam. *AIP : Review of scientific instruments*, 72(12):4477–4479, 2001.
- [103] [http://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup\\_id=4791](http://www.thorlabs.de/newgroupage9.cfm?objectgroup_id=4791).
- [104] T. TSAI et G. WYSOCKI : External-cavity quantum cascade lasers with fast wavelength scanning. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 100 (2):243–251, 2010.
- [105] Tracy TSAI : *External cavity quantum cascade lasers for spectroscopic applications*. Thèse de doctorat, Princeton University, November 2012.





## Détection de molécules gazeuses d'intérêt atmosphérique par spectrométrie infrarouge avec laser à cascade quantique largement accordable.

**Résumé** – Alors que l'étude de l'atmosphère a une importance croissante pour répondre aux problématiques environnementales, les exigences en terme de sources laser pour la spectrométrie de molécules complexes nécessitent de développer des sources largement accordables. Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est centré sur la mise en œuvre de lasers à cascade quantique en cavité étendue (EC-QCL). Une partie de ce travail concerne la caractérisation d'une source EC-QCL commerciale ainsi que son application à la détection de gaz par spectrométrie photoacoustique. Des mesures ont été réalisées sur le dioxyde de carbone dans l'air expiré et sur le butane. La partie centrale de ce travail de thèse réside dans le développement de sources EC-QCL à partir de puces laser à cascade quantique développées par le III-V Lab. L'objectif est d'obtenir des sources largement accordables qui puissent être utilisées pour la détection de molécules complexes. Cela comprend la simulation, la conception et la mise en œuvre de systèmes en cavité étendue. Deux sources EC-QCL ont été réalisées. La première est une source impulsionnelle émettant autour de  $4,5 \mu m$ . La seconde émet autour de  $7,5 \mu m$  et fonctionne en continu à température ambiante. Ce laser a été utilisé pour réaliser des enregistrements sur l'acétone et le trichlorure de phosphore.

**Mots-clés** : Spectrométrie laser ; Moyen infrarouge ; Lasers à cascade quantique ; Cavité étendue ; Accord large bande.

### Atmospheric gas sensing by infrared spectroscopy using widely tunable - quantum cascade laser.

**Abstract** – As the study of the atmosphere is growing strongly in response to environmental issues, the needs in terms of laser sources for spectroscopy of complex molecules require the development of widely tunable sources. The PhD work presented in this manuscript is focused on the implementation of quantum cascade lasers in external cavity (EC-QCL). Part of this work deals with the characterization of a commercial EC-QCL source and its application to gas detection by photoacoustic spectrometry. Measurements were performed on carbon dioxide in exhaled air and butane. The central part of this thesis consists in the development of ECQCL sources based on quantum cascade laser chips from III-V Lab. The aim is to obtain widely tunable sources that can be used for the detection of complex molecules. This includes simulation, design and implementation of external cavity systems. Two EC-QCL sources were implemented. The first one is a pulsed laser emitting around  $4,5 \mu m$ . The second one emits around  $7,5 \mu m$  and is operated at room temperature in continuous wave mode. This laser was used to record the spectra of acetone and phosphoryl chloride.

**Keywords**: Laser spectrometry; Mid infrared; Quantum cascade lasers; External cavity; Broadband tuning.