UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

École doctorale n° 547 : Sciences Technologies Santé

THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Physique

présentée et soutenue publiquement le 27 novembre 2015 par

Justin ROUXEL

CONCEPTION ET RÉALISATION DE CELLULES PHOTOACOUSTIQUES MINIATURISÉES POUR LA DÉTECTION DE TRACES DE GAZ

JURY

M. Emmanuel LE CLÉZIO	Professeur, Université de Montpellier (IES)	Examinateur, Président du Jury
M. Weidong CHEN	Professeur, Université du Littoral Côte d'Opale (LPCA)	Rapporteur
M. Morvan OUISSE	Professeur, ENSMM Besançon (FEMTO-ST)	Rapporteur
M. Alain GLIÈRE	Ingénieur – Chercheur (HDR), CEA Grenoble (LETI)	Encadrant CEA
Mme Virginie ZÉNINARI	Professeur, Université de Reims (GSMA)	Directrice de thèse
M. Bertrand PARVITTE	Professeur, Université de Reims (GSMA)	Directeur de thèse

À Roger et Paul

Thèse réalisée au :

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives de Grenoble (CEA Grenoble), au Laboratoire d'électronique et des technologies de l'information (LETI), au sein du département d'optique et de photonique (DOPT), service des composants optiques (SCOOP), laboratoire des capteurs et nanophotonique (LCNA).

MINATEC Campus
17 rue des Martyrs
38054 Grenoble Cedex 9 – France

Dirigée par :

Groupe de spectroscopie moléculaire et atmosphérique (GSMA), CNRS – UMR 7331.

Université de Reims Champagne-Ardenne, UFR Sciences Exactes et Naturelles
Moulin de la Housse, Bât. 6, BP 1039
51687 Reims Cedex 2 – France

Remerciements

« Chaque homme doit inventer son chemin. »
Jean-Paul Sartre (1905-1980)

Ces trois années de doctorat résumées dans ce présent manuscrit ne font pas état de l'aide, de la contribution et du soutien des personnes m'ayant accompagnées à Grenoble, Reims ou encore Paris. Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de thèse, les professeurs Virginie Zéninari et Bertrand Parvitte, de m'avoir accepté dans leur équipe « Spectrométrie Laser et Applications » du GSMA et qui ont su à travers leur connaissance et leur bienveillance m'aider durant mon travail de recherche.

Je souhaite remercier les professeurs Morvan Ouisse et Weidong Chen d'avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail ainsi que le professeur Emmanuel Le Clézio d'avoir bien accepté de faire partie de mon jury ainsi que de le présider. Merci pour l'échange que j'ai eu avec vous qui fut très intéressant du point de vue scientifique.

Je souhaite enfin remercier particulièrement mon encadrant de thèse au sein du CEA LETI de Grenoble, le docteur Alain Glière, pour m'avoir durant ces trois ans aidé de manière constante, soutenu dans les moments agréables mais aussi dans les moments plus difficiles. Tu as été un excellent pédagogue avec moi et tu as eu du « courage » à supporter mes blagues qui ne sont pas toujours drôles mais qui t'ont fait sourire à quelques reprises. Merci pour ta franchise, ton naturel et ton savoir qui me surprendra toujours ! Nos rendez-vous du lundi matin vont me manquer.

Mes années à Grenoble n'auront pas été aussi épanouissantes sans mes amis des Alpes. Merci à Camille, Thomas B., Bastien, Audrey, Thomas M. de m'avoir écouté blablater sur mes problèmes (j'ai dû vous paraitre un peu lourd, non ?) et pour les pizzas, cannelés, repas autour de bons vins partagés ensemble. Merci à mes collègues doctorants. Je vais commencer par les plus anciens. Merci à vous deux Paul et Hubert de m'avoir accueilli dans votre bureau, de ne pas m'avoir trop martyrisé et d'avoir été comme des « grands frères » la première année. Je remercie également mes amis de galère : Hélène, Shayma, Ainur, Anthony, Julien, Cédric,

Romain, Ivan et Ujwol. Vous avez su me faire découvrir un peu les montagnes que je regardais de ma fenêtre, certains bars à bière dont je me souviendrai probablement longtemps et d'avoir partagé les multiples après-midi jeux, soirées apéro et diner chez l'un ou l'autre. Il y en aura d'autres des soirées comme ça je l'espère bien ! Une pensée pour Jessica et Julien pour les moments de détente autour d'un café sur le campus et ailleurs (et pour Alfi). Enfin, je pense à vous, Nivea et Thiago, mes brésiliens préférés qui m'avez conseillé du début jusqu'à la fin ! Je souhaite également remercier ma petite Marine qui, depuis l'Île de France, m'a soutenu depuis tant d'années et pour ses pensées toujours positives. Merci aux rémois Marie-Hélène, Dominique et Christophe R. pour leur accueil au GSMA. Vous avez été une très bonne équipe lorsque je venais vous rendre visite sur Reims. Merci à Raphaël Vallon, chercheur au GSMA qui avec ta bonne humeur permanente a su te montrer présent pendant mes séjours. J'ai également une pensée pour les personnes de Paris, d'Orléans et de Royan avec qui j'ai toujours eu plaisir à voir durant mes moments de repos : Marie, Yoann, mon cher El Hadi Boufendi, Christophe S., Nicolas, Yann, Angélique, Ferdinand, Elise, Danielle, Corinne et la famille Bonneau. Merci aussi à Laurent Ruquier et sa bande pour mes fins de soirée tout en sourire.

Je n'oublie pas également que la thèse est une étape humaine et scientifique. A ce titre, je souhaite remercier les techniciens, ingénieurs et chercheurs du CEA et pour leur gentillesse, leurs disponibilités et leurs conseils. Un merci particulier à Jean-Guillaume Coutard, Olivier Lartigue, Serge Gidon, Stéphanie Garcia, Fabien Laulagnet, Thierry Verdot, Frédéric Sermet et Henri Blanc pour leur aide lorsque j'avais une question sur ma manip ou pour leurs coups de pouces. Merci à Laurent Duraffourg et à Christophe Kopp, actuel et ancien responsable du laboratoire LCNA, pour m'avoir aidé à me poser de bonnes questions concernant mon travail. Merci à Sergio Nicoletti, Mickael Brun, Fahem Boulila, Pierre Barritault, Pierre Labeye, Jean-Marc Fedeli, Mathieu Dupoy et Emerick Lorent pour les discussions autour de points clés de ma thèse. Je n'oublie pas Sophie Ortiz, Yann Lee, Véronique De Jonghe, Salim Boutami, Vincent Reboud, Gilles Grand et Daivid Fowler pour les pauses partagées ensemble.

J'exprime ma gratitude envers Marine, Camille et Nathanaël qui m'ont aidé à réaliser ce manuscrit en me relisant (et ça n'était pas facile !). J'ai pu ainsi éviter aux rapporteurs de lires des mots de mon invention non-compréhensibles du correcteur orthographique.

Pour finir, je souhaite remercier ma famille sans qui je n'aurai pas été jusque-là. Les choix que j'ai fait pour arriver ici, c'est un peu aussi grâce à vous et je vous en remercie. J'espère simplement que je ne vous aurai pas trop embêté à parler des trucs qui n'ont pas marché durant ces trois années et qui ne sont parfois pas les plus vitales dans nos vies. Merci pour les week-ends passés ensemble pour penser le plus possible à autre chose. Et enfin, merci à Alfi !

Résumé

Les cellules photoacoustiques sont des capteurs optiques qui utilisent l'absorption des photons par des molécules de gaz pour générer une onde de pression proportionnelle à leur concentration. Le signal photoacoustique est également inversement proportionnel au volume de la cellule. La miniaturisation de la cuve permet une amélioration des performances et le développement en masse du capteur de type laboratoire sur puce pour la surveillance des gaz à effet de serre ou la détection de gaz toxiques. Le travail de cette thèse consiste en la conception, la réalisation et la caractérisation de cellules photoacoustiques résonantes différentielles d'Helmholtz (DHR) miniaturisées. Dans un premier temps, des simulations par la méthode des éléments finis de cellules à l'échelle millimétrique ont permis de montrer que la miniaturisation de ce type de résonateur est une voie prometteuse. Aussi, la réalisation ambitieuse d'une cellule DHR sur silicium a été engagée en utilisant les techniques de la microélectronique. Cependant, cette voie de miniaturisation extrême s'est heurtée à des difficultés de réalisation, qui n'ont pas permis d'obtenir des dispositifs fonctionnels. Une alternative de miniaturisation, à l'échelle centimétrique, utilisant des microphones MEMS du commerce, a donc été engagée. Trois cellules, fabriquées par différentes méthodes, ont été réalisées et testées pour la détection de méthane. La dernière génération a permis la détection d'environ 100 ppb de méthane avec un laser à cascade interbande commercial à 3,357 µm de longueur d'onde et de 2,4 mW de puissance optique ainsi qu'un temps d'intégration de 1 seconde. Pour préparer la prochaine génération de cellules, l'optimisation de la géométrie a été effectuée par simulation. Cette optimisation permet d'envisager une augmentation de 43 % du signal par rapport à la cellule la plus performante.

Mots-clefs : spectrométrie infra-rouge ; modélisation ; photoacoustique ; détection de gaz ; laser

Abstract

Photoacoustic cells are optical sensors based on the absorption of photons by gas molecules. The pressure wave created by gas relaxation is proportional to the trace gas concentration. Furthermore the photoacoustic signal is inversely proportional to the cell volume. Thus cell miniaturization can improve performances and enables the integration of the cell on a lab-on-a-chip and its development for detection of greenhouse or toxic gases. This work consists in designing, realizing and characterizing miniaturized photoacoustic cells, based on the differential Helmholtz resonator (DHR) principle. In a first phase, modeling by the finite element method of millimeter scale cells has shown that the miniaturization of this type of resonator should effectively improve the detection limit. Thus, the ambitious realization of a DHR cell on silicon by the use of microelectronic techniques has been attempted. However, this extreme miniaturization direction encountered design and fabrication difficulties which made the produced devices unusable. To overcome these difficulties, a miniaturization alternative, at the centimeter scale, using commercial MEMS microphones, has been carried out. Three cells have been built by different methods and have been tested for methane detection. The last cell generation can detect around 100 ppb of methane with a commercial interband cascade laser at 3.357 µm of wavelength and with 2.4 mW of optical power and an integration time of 1 second. Finally, to anticipate the next cell generation fabrication, a geometry optimization has been performed by simulation. This optimization shows that a 43 % signal improvement, compared to the most performant cell already built.

Keywords: infra-red spectrometry; modeling; photoacoustic; gas detection; laser

Table des matières

Remerciements ..... **vii**

Résumé ..... **ix**

Abstract ..... **xi**

Introduction **1**

Chapitre 1. Contexte et enjeux **5**

1.1. La spectroscopie photoacoustique 5

1.1.1. Les méthodes de spectroscopie 5

1.1.2. La technique photoacoustique pour la détection de gaz 7

1.2. La course à la miniaturisation 11

1.2.1. Les sources laser 12

1.2.2. La détection acoustique 15

1.2.3. Les cellules résonantes 19

1.2.4. Les cellules miniaturisées 25

1.2.5. Tableau récapitulatif 27

1.3. Motivations 29

Chapitre 2. Modélisation du phénomène photoacoustique **31**

2.1. Optique 31

2.2. Interaction moléculaire 32

2.2.1. Absorption moléculaire 32
2.2.2. Equation cinétique 33
2.2.3. Relaxation moléculaire 34
2.2.4. Loi de Beer-Lambert et coefficient d'absorption 35
2.3. Acoustique 39
2.3.1. Les équations de Navier-Stokes 39
2.3.2. Les équations de Navier-Stokes linéarisées 41
2.3.3. L'équation d'Helmholtz 42
2.3.4. Effets de pertes dans le volume et en surface 44
2.4. Conclusion 47

Chapitre 3. Cellule photoacoustique sur silicium 51

3.1. Intérêt de la miniaturisation et de la DHR 51
3.2. Choix technologique de fabrication de la cellule 52
3.3. Choix des microphones 53
3.4. Conception par simulation de la cellule millimétrique 54
3.4.1. Simulation par la méthode des éléments finis 54
3.4.2. Comparaison des différents modèles numériques 55
3.4.3. Modification de la géométrie et ses influences sur la réponse 59
3.4.4. Complexification de la géométrie initiale 63
3.4.5. Bilan des simulations 67
3.5. La microélectronique au service de la miniaturisation 67
3.5.1. Sources QCL multi-longueur d'onde, guide d'onde et multiplexeur 68
3.5.2. Cellule photoacoustique conçu par empilement de wafers de silicium 71
3.5.3. Alimentation et lecture 75
3.5.4. Une réalisation technologique délicate 76
3.5.5. Couplage entre le guide d'onde et la cellule photoacoustique 79
3.6. Conclusion 80

Chapitre 4. Développement de cellules photoacoustiques miniaturisées 81

4.1. Détection acoustique par microphones MEMS 81

4.1.1. Avantage des microphones MEMS 81

4.1.2. Filtrage et lecture 83

4.2. Conception d'une cellule gravée chimiquement 84

4.2.1. Procédé de fabrication 84

4.2.2. Réalisation 85

4.2.3. Difficultés rencontrées 87

4.2.4. Bilan 88

4.3. Conception d'une cellule découpée par procédé laser 88

4.3.1. Procédé de fabrication 88

4.3.2. Réalisation 89

4.3.3. Bilan 90

4.4. Conception d'une cellule par frittage de poudres métalliques 91

4.4.1. Procédé de fabrication 91

4.4.2. Une cellule facilement reproductible 91

4.4.3. Une cellule compatible avec le moyen infrarouge 92

4.4.4. Réalisation 93

4.4.5. Bilan 94

4.5. Simulations numériques des cellules miniaturisées 95

4.6. Conclusion 97

Chapitre 5. Application à la détection de traces de gaz 99

5.1. Le laser à cascade interbande à 3,357 µm 100

5.1.1. Caractéristiques courant-tension et courant-puissance optique 101

5.1.2. Caractérisation au FTIR 102

5.2. Protocoles expérimentaux 103

5.2.1. Montage expérimental 103

5.2.2. Protocole pour l'enregistrement de la réponse de la cellule 104
5.2.3. Protocole pour l'étalonnage de la cellule 105
5.3. Mesure de référence avec une cellule commerciale de GASERA 107
5.4. Utilisation des cellules fabriquées par empilement de feuilles de métal 110
5.4.1. Cellule de 1ère génération : gravure chimique 110
5.4.2. Cellule de 2ème génération : découpe laser 114
5.4.3. Bilan des cellules conçue par empilement de feuilles de métal 119
5.5. Utilisation de la cellule fabriquée par fusion de poudres de métal 120
5.5.1. Etude fréquentielle de la cellule 120
5.5.2. Etalonnage de la cellule 121
5.5.3. Vérification de la limite de détection 122
5.5.4. Recalage du modèle 122
5.6. Optimisation de la cellule fabriquée par fusion de poudre de métal 124
5.6.1. La métamodélisation 124
5.6.2. Conception optimale de la géométrie de la cellule 127
5.6.3. Conclusion 130
5.7. Bilan des performances et comparaison avec des cellules existantes 131
5.7.1. Bilan des performances des cellules réalisées 131
5.7.2. Comparaison avec résonateurs dans la littérature 135

Conclusion générale et perspectives 139

Bibliographie 143

Annexe 149

Production scientifique 149

Introduction

En 2015, nous vivons avec de plus en plus de technologies embarquées, d'objets qui nous semblent indispensables. La course à la miniaturisation de ces dispositifs, et plus spécifiquement des capteurs, est en marche et elle s'accélère de jour en jour. Les capteurs de gaz sont communément répertoriés suivant deux catégories : les capteurs chimiques et les capteurs optiques. Les capteurs chimiques font appel à une couche d'un matériau sensible interagissant avec le gaz à analyser. Le type de marché concernant ces capteurs est la détermination de la présence de gaz combustible (capteur catalytique) ou encore la mesure de l'humidité de l'air (capteur capacitif). Les capteurs optiques permettent de mesurer avec une meilleure sensibilité des composés gazeux de manière non-intrusive. Le monde des capteurs optiques suit la tendance et converge vers la miniaturisation des capteurs pour les intégrer dans des appareils portatifs (smartphones, ordinateurs portables). Des systèmes photoniques déjà existant comme des capteurs NDIR (pour *non dispersive infrared*) peuvent être fabriqué en masse et à bas coût pour une mesure de gaz avec des limites de détection de concentrations relativement faibles, allant jusqu'à la partie par million (ppm pour *part per million*).

Les capteurs photoacoustiques sont un type de capteurs optiques bien plus sensibles que certains capteurs déjà présent sur le marché. Ils concernent diverses applications comme l'étude des cellules cancéreuses [1,2], l'analyse des solides [3] ou liquides [4] ou encore la détection de traces de gaz. Les concentrations de gaz mesurées par ces capteurs sont extrêmement faibles. Elles sont de l'ordre du ppm, de la partie par milliard (ppb pour *part per billion*) voire de la partie par trilliard (ppt pour *part per trillion*). Des systèmes commerciaux développés à partir de cellules photoacoustiques sont capables de détecter des traces de gaz. Cependant, celles-ci possèdent un encombrement encore trop conséquent pour pouvoir être utiliser sur des objets nomades. Des miniaturisations ont été réalisées et elles tendent indéniablement à se poursuivre. Les cellules photoacoustiques existantes sont majoritairement de forme cylindrique et le mode de résonance étudié est un mode longitudinal [5,6]. Il existe également des configurations à base de diapason (QEPAS pour *quartz enhanced photoacoustic spectroscopy*) qui sont très sensibles et qui permettent d'atteindre d'excellentes limites de détection de l'ordre de quelques ppb [7], voire moins.

Parmi les cellules photoacoustiques existantes, le résonateur différentiel d'Helmholtz (DHR pour *differential Helmholtz resonator*) possède un avantage par rapport à ses concurrents : il est très sensible et il permet de supprimer le bruit ambiant parasitant la mesure [8]. Il est possible d'étudier le comportement de la réponse d'une cellule de ce type par le biais de simulations numériques qui résolvent les équations régissant la spectroscopie photoacoustique. L'une des méthodes de résolution de ces équations est la méthode des éléments finis. Elle permet de résoudre les équations aux dérivées partielles et de calculer la réponse de cellules de géométrie complexe en tenant compte des phénomènes dissipatifs. La miniaturisation d'une cellule photoacoustique induit une diminution du volume de gaz présent dans la cavité. Le signal photoacoustique, est proportionnel à la concentration du gaz d'étude, et inversement proportionnel au volume de la cellule. La miniaturisation a donc pour effet de rendre le système plus sensible à la faible concentration. Jusqu'à présent, les cellules de type DHR n'ont pas été miniaturisés à l'échelle millimétrique.

Mon travail s'inscrit dans une thématique de recherche commune de l'institut LETI du CEA Grenoble et du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA) de l'Université de Reims Champagne-Ardenne. Ce dernier s'intéresse à plusieurs thématiques, dont l'étude de l'effervescence du Champagne, la réactivité des processus atmosphériques, la modélisation numérique de la physique moléculaire théorique ou encore la spectrométrie laser, permettant le contrôle et la surveillance de gaz d'intérêt atmosphérique. Le Laboratoire des Capteurs et de NAnophotonique (LCNA) du LETI développe différents types de capteurs de gaz, notamment à travers des collaborations avec des entreprises. Le partenariat entre le GSMA et l'institut LETI s'effectue à travers un projet de l'Agence Nationale de la Recherche nommé MIRIADE. Ce projet a pour objectif de prouver la faisabilité du fonctionnement d'un spectromètre photoacoustique miniaturisé, réalisé avec les technologies de la microélectronique et de sa potentielle adaptation pour la surveillance de gaz à effet de serre. Ce travail de thèse a pour objectif de développer et de caractériser des capteurs photoacoustiques de type DHR à échelle réduite. Il consiste à développer les modèles nécessaires pour la conception de cellules photoacoustiques, réaliser des dispositifs expérimentaux, déterminer leurs caractéristiques et performances et enfin comparer les résultats avec les résultats de calculs numériques réalisés par la méthode des éléments finis. Les résultats de ces travaux sont utilisés dans le cadre du projet pour prouver la possible miniaturisation du système de détection photoacoustique.

Le présent manuscrit de thèse se divise en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré au contexte, qui nous pousse à miniaturiser les capteurs optiques, ainsi qu'aux enjeux de la miniaturisation. Il sera question de présenter les différentes méthodes de spectroscopie et particulièrement la spectroscopie photoacoustique. La miniaturisation nous pousse à

travailler avec des appareillages de petites dimensions, tels que des lasers de type semi-conducteur ou des microphones MEMS. Le deuxième chapitre traite des modèles numériques qui sont appliqués pour définir le phénomène multi-physique qui opère en spectroscopie photoacoustique. Le troisième chapitre expose les recherches menées au CEA LETI afin de développer une cellule photoacoustique sur silicium. L'étude d'une cellule à l'échelle millimétrique et l'influence de la géométrie sur la réponse de la cellule y sont également présentées. Le chapitre quatre consiste en un état des développements de cellules photoacoustiques miniaturisées à une échelle plus grande que la cellule sur silicium, effectués au sein du laboratoire. Enfin, le cinquième chapitre traite de l'utilisation des capteurs réalisés pour la détection du méthane. Les courbes d'étalonnage sont tracées et permettent de déterminer la limite de détection de chaque capteur pour le gaz choisi. Une comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations est effectuée afin de valider les calculs théoriques et montrer que la prise en compte des pertes est nécessaire pour que le modèle rende fidèlement compte de l'expérimentation. De plus, une optimisation de la géométrie de la cellule est présentée par l'utilisation de métamodèle. Enfin, nous comparons les performances des cellules avec une cellule commerciale ainsi qu'avec les résultats obtenus par les différentes équipes travaillant dans le domaine de la spectroscopie photoacoustique.

Chapitre 1. Contexte et enjeux

Il existe un grand nombre de techniques permettant de mesurer et de quantifier des espèces chimiques présentes dans notre environnement. Certaines d'entre elles sont d'ordre chimique, c'est-à-dire que les molécules à analyser réagissent de manière spécifique. L'inconvénient est que ces techniques ne permettent pas une différentiation parfaite de certaines espèces. D'autres méthodes peuvent être plus sélectives du fait que l'étude s'effectue sur une caractéristique qui est propre à chaque molécule : son spectre d'absorption. Nous allons nous pencher sur quelques méthodes de spectroscopie utilisées pour l'étude des composés présents dans l'atmosphère avant de parler du phénomène d'absorption moléculaire qui est l'une des notions clés de la spectroscopie photoacoustique pour la détection de gaz. La liste de ces techniques n'est pas exhaustive. A la suite de cela, nous nous intéresserons au phénomène photoacoustique et à la spectroscopie infrarouge.

1.1. La spectroscopie photoacoustique

1.1.1. Les méthodes de spectroscopie

La spectroscopie photoacoustique n'est pas la seule méthode permettant d'étudier les gaz présents dans l'atmosphère. D'autres méthodes sont utilisées pour la détection, la mesure de concentration, de densité ou simplement la mise en évidence de la présence d'espèces.

Le LIDAR (pour *laser imaging, detection and ranging*) est une méthode de télédétection composé d'un laser qui émet des impulsions à une longueur d'onde correspondant à celle de l'absorption de molécules que l'on souhaite analyser. La lumière, pendant son parcours, rencontre des molécules et les fait passer d'un état d'énergie fondamental à un état d'énergie excité. Lors de leur désexcitation, les molécules émettent des photons dit « rétrodiffusés ». Ces photons sont alors récoltés à travers un télescope placé sur le même axe que celui du faisceau laser incident. A partir du temps écoulé entre l'émission laser et la détection des photons rétrodiffusés, on peut déduire la distance à laquelle se situent les molécules analysées. De plus l'intensité du signal rétrodiffusé permet de remonter à la concentration du gaz. L'avantage de

cette technique est qu'elle permet d'effectuer une mesure à une grande distance de l'échantillon pour en connaitre, sa concentration, sa température ou même sa densité [9,10].

La détection hétérodyne est autre technique basée sur le mélange à la surface d'une photodiode rapide, d'un rayonnement monochromatique d'un oscillateur local (laser) avec le rayonnement à analyser. Une partie du spectre à analyser est transposée sur la fréquence de l'oscillateur local dans le domaine des radiofréquences. Cette méthode de spectroscopie est employée pour la détection à distance de très faibles signaux et elle utilise le plus souvent comme source le soleil dans le but de détecter des espèces présentes dans l'air atmosphérique. Les principaux avantages de la détection hétérodyne concernent la sélectivité spectrale et directionnelle de l'instrument. Nous pouvons noter que cette méthode permet d'obtenir une sensibilité limite de l'ordre de quelques ppm. Des lasers à semi-conducteur appelés lasers à cascade quantique ont été utilisés comme oscillateurs locaux et ont montré un fonctionnement compatible avec la technique [11,12].

Une autre technique permettant de mesurer des faibles concentrations d'espèces pouvant aller au ppb est la méthode TDLAS (pour *tunable diode laser absorption spectroscopy*). Cette technique fait appel à l'absorption d'une source lumineuse, de type diode laser, émettant dans l'infrarouge, par l'espèce dont on souhaite faire l'analyse [13]. La source laser émet à une longueur d'onde correspondant à celle d'une transition permise par le gaz contenu dans une cuve. Le faisceau transmis est mesuré par un détecteur optique. L'absorption de la lumière dépend de la concentration du gaz, de la longueur d'interaction entre le laser et le gaz, de la nature du gaz et donc de sa pression et de sa température (conditions thermodynamiques). La sensibilité du système peut être améliorée en utilisant des miroirs permettant d'augmenter la longueur d'interaction laser-gaz.

La détection de traces de gaz est également possible en utilisant la technique CRDS (pour *cavity ring-down spectroscopy*). Le principe de la mesure repose sur l'absorption d'une onde lumineuse impulsionnelle dans une cavité possédant une excellente réflectivité. Les réflexions entre les miroirs de la cavité atténuent l'amplitude de l'onde. La durée d'atténuation de l'onde lumineuse à travers la cavité en présence du gaz à analyser est comparée avec celle sans la présence de ce gaz. Le temps d'atténuation en présence du gaz est plus court que lorsque le faisceau ne rencontre pas la molécule cherchée. Il est donc possible de remonter jusqu'à son absorption et à sa concentration. Des travaux ont montré qu'il était possible d'atteindre une limite de détection de quelques ppb en utilisant des lasers à cascade quantique [14,15].

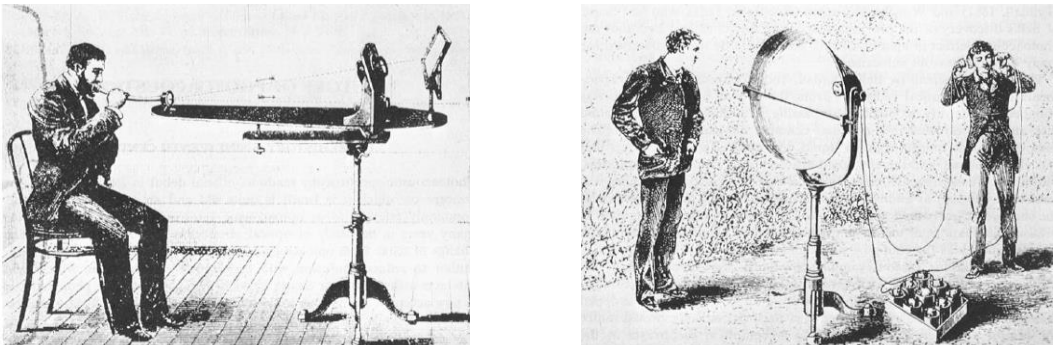
La technique photoacoustique est quant à elle utilisée pour analyser aussi bien les liquides, les solides que les gaz. Des études récentes ont montré l'intérêt d'utiliser la méthode

photoacoustique pour la détection de cellules cancéreuses [1,2] ou en imagerie médicale [16]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la détection de gaz. La méthode repose sur l'absorption moléculaire des espèces que l'on analyse en utilisant des sources émettant dans le moyen infrarouge (MIR pour *mid-infrared*).

1.1.2. La technique photoacoustique pour la détection de gaz

1.1.2.1. La technique photoacoustique dans l'histoire

C'est au 19ème siècle que fut découvert l'effet photoacoustique par Alexandre Graham Bell dans les états de la matière gazeuse et non-gazeuse. En 1880, Bell travailla sur le photophone [17] et il décrivit sa découverte de l'effet photoacoustique dans les solides. Son photophone était constitué d'un miroir activé par la voix et d'un récepteur téléphonique classique de l'époque (cf. Figure 1.1 (a)) dans lequel se trouvait une cuve conçue en sélénium. Un faisceau de lumière blanche est modulé avec le miroir activé par la voix et l'onde lumineuse ainsi modulée a pu être détectée par le récepteur (cf. Figure 1.1 (b)). La résistance électrique du sélénium était modifiée par l'intensité modulée de la lumière incidente.



(a) (b)

Figure 1.1 – Transmetteur (a) et récepteur (b) du photophone d'Alexander G. Bell (source Rosencwaig [18]).

Pendant ces expériences, Bell constata qu'il était possible d'obtenir en même temps que le signal électrique un signal audible. Le phénomène apparaissant lorsque le faisceau de lumière blanche était modulé rapidement (vers 1 000 Hz) avec l'aide d'un disque troué en rotation en direction d'un objet solide, comme le sélénium, ou vers des solides en forme de diaphragme reliés à un cornet acoustique (tube d'écoute).

Dans une publication en 1881 [19], Bell détailla ses recherches sur ce nouveau phénomène. Il expliqua que si un solide était placé dans une enceinte en verre fermée avec un tube d'écoute collé à elle, il était possible de percevoir un signal audible lorsque le solide était éclairé avec un faisceau de lumière solaire modulé rapidement. De plus, il démontra avec une série d'expériences que l'effet photoacoustique dans les solides dépendait de l'absorption de la lumière, et que la force du signal acoustique dépendait fortement de l'absorption de la

lumière incidente par la matière de la cellule photoacoustique. Il finit par conclure qu'il y avait une dépendance optique entre l'effet photoacoustique et l'absorption.

Avec l'étude de l'effet photoacoustique sur les solides, Bell et son associé, Charles S. Tainter, travaillèrent sur l'effet photoacoustique dans les liquides et les gaz [19]. Ils observèrent que lorsque la cellule photoacoustique était remplie de gaz absorbant la lumière, les signaux acoustiques détectés étaient d'amplitude supérieure que lorsqu'elle était remplie d'un liquide. Cela s'explique par le fait que le coefficient d'expansion de volume des liquides est 10 à 100 fois plus petit que celui des gaz, le signal est donc plus faible lors de l'absorption de la lumière par un liquide. A l'époque, le détecteur utilisé pour « entendre » le signal provenant de l'absorption du gaz était l'oreille humaine. Le système n'était donc pas très efficace à ce stade de développement.

1.1.2.2. Principe de détection

Durant les deux derniers siècles, les groupes de recherche travaillant sur l'effet photoacoustique firent majoritairement des expériences sur les gaz car la physique de ces derniers était connue et comprise par la communauté.

Actuellement, la spectrométrie photoacoustique des gaz utilise une source laser ou un corps noir modulée en intensité, ou en longueur d'onde pour les lasers, afin d'éclairer un échantillon gazeux présent dans une cuve photoacoustique. Le rayonnement est absorbé par le gaz, ce qui engendre une variation de pression, qui est convertie en un signal électrique par un microphone.

Lorsqu'une molécule de gaz absorbe un photon de lumière d'énergie $h\nu$, celle-ci passe d'un état d'énergie fondamental E_0 à un état excité d'énergie E_1 telle-que $E_1 - E_0 = h\nu$, avec h la constante de Planck et ν la fréquence du photon. La molécule possède différents moyens pour perdre son énergie et ainsi retrouver son état fondamental. Elle peut réémettre un photon : c'est la désexcitation radiative ; il peut y avoir l'initiation d'une réaction chimique : c'est la photochimie ; la molécule de gaz peut transférer de son énergie à une autre molécule qui passe dans un état excité : c'est le transfert d'énergie inter-système ; ou rencontrer une autre molécule et transférer son énergie cinétique : il y a création d'un échauffement.

L'onde sonore détectée par le microphone est issue du quatrième processus cité ci-dessus. La modulation de la température est assurée correctement lorsque le rayonnement incident est modulé en intensité à une fréquence faible (c'est-à-dire lorsque le temps de modulation est grand) par rapport aux fréquences de relaxation des molécules. La loi des gaz

parfait montre que dans un volume fermé, la modulation de la température du gaz induit une fluctuation de pression périodique à une fréquence égale à la fréquence de modulation.

La Figure 1.2 ci-après présente le schéma de principe d'un système de détection photoacoustique. Le laser modulé permet l'excitation et la désexcitation des molécules de gaz présentes dans la cellule photoacoustique. A l'aide d'un amplificateur à détection synchrone, le signal détecté par le microphone est amplifié et est synchronisé à la fréquence de modulation du laser, afin de conserver seulement le signal à la fréquence d'étude. Un puissance-mètre est placé en sortie de la cellule afin de mesurer la puissance optique moyenne de la source laser.

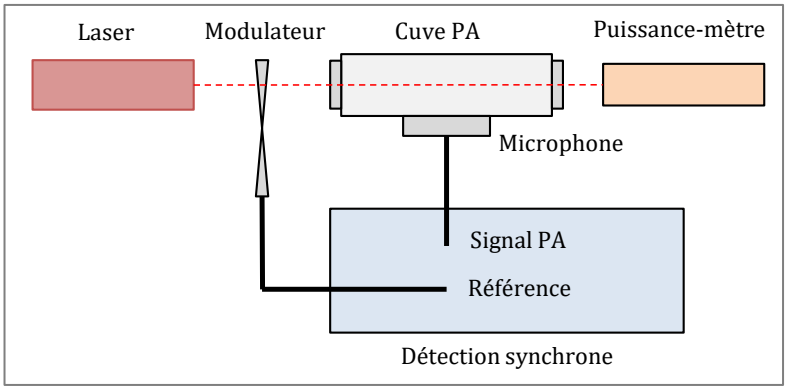


Figure 1.2 – Schéma de principe d'une mesure photoacoustique.

La méthode de détection photoacoustique possède des avantages par rapport aux autres méthodes. Le signal photoacoustique est généré lorsque le laser interagit avec la molécule de gaz. En absence de ce-dit gaz, il n'y a pas d'absorption, et donc pas de génération d'onde de pression détectée par le microphone. Cependant, il est possible d'avoir un signal de fond en spectroscopie photoacoustique du fait que les fenêtres qui ferment la cellule absorbent le faisceau laser et donc génère aussi une onde photoacoustique qui s'additionne au signal créé par la désexcitation du gaz.

1.1.2.3. Modulation de la source lumineuse

Comme nous avons pu le constater dans le paragraphe précédent, il est nécessaire de moduler la source lumineuse afin de générer l'onde acoustique. Les lasers de type semi-conducteurs possèdent l'avantage de pouvoir être accordés en température et en courant d'utilisation. Ce sont des sources idéales pour effectuer une modulation en modifiant leur longueur d'onde d'émission. Deux types de modulation ont été testés avec un laser à cascade interbande, de type semi-conducteur, de Nanoplus émettant à 3,357 µm et ont démontré leur faisabilité : la modulation d'amplitude et la modulation en longueur d'onde [20].

Modulation d'amplitude

La modulation peut être effectuée en utilisant une modulation d'amplitude. Cette technique est la plus classique et la plus simple en mise en œuvre. Elle repose sur l'utilisation d'un modulateur mécanique hacheur, en anglais *chopper*, qui permet le passage du faisceau laser et son obturation avec son disque comportant un certain nombre de pales permettant typiquement d'aller de 20 Hz à 2 000 Hz. Le laser est réglé en courant et température de telle manière à émettre un faisceau à la longueur d'onde exacte d'une raie d'absorption du gaz. Cependant, cette méthode de modulation apporte quelques inconvénients. Le *chopper* étant placé au plus près de la cellule photoacoustique, le bruit qu'il produit lorsque le disque est en mouvement est détecté par le microphone. De plus en tournant, le *chopper* vibre et peut parasiter la stabilité du système.

Modulation en longueur d'onde

La méthode consiste à modifier le courant du laser en appliquant une fonction périodique, comme une sinusoïde, sur la consigne d'alimentation du laser autour de la raie d'absorption du gaz que l'on souhaite analyser [21,22]. La sinusoïde est appliquée dans notre cas au courant correspondant à deux longueurs d'onde, la première en dehors de la raie d'absorption et la seconde au sommet de celle-ci. L'émission laser passe alors par un minimum et un maximum d'absorption en une période de modulation. Cette période associée à la fréquence f, est égale à la fréquence de résonance de la cellule photoacoustique. Cette modulation permet, à une fréquence fixée, d'obtenir un signal photoacoustique, mesurable par un microphone, directement proportionnel à la concentration du gaz. Cette modulation est celle qui a été utilisée et retenue pour toutes les expérimentations effectuées dans le cadre de cette thèse. Nous pouvons noter qu'il existe une modulation résiduelle d'amplitude générée et qu'elle peut fragiliser la stabilisation de la fréquence de modulation.

1.1.2.4. Le signal photoacoustique

L'expression du signal photoacoustique découle de la loi de Beer-Lambert [18,23] et s'écrit de la manière suivante :

$$S_{PA} = \frac{R_C R_M P_{opt}}{L}(1 - e^{-\alpha L}) \qquad (1.1)$$

où R_C est la réponse de la cellule ou constante de cuve (en $Pa/(W.cm^{-1})$), R_M la sensibilité des microphones (en mV/Pa), P_{opt} est la puissance optique injectée (en W), L la longueur de la cellule (en cm) et α le coefficient d'absorption du gaz (en cm^{-1}).

Les cellules photoacoustiques résonantes sont utilisées pour la détection de gaz à faible concentration, dans ce cas αL est petit par rapport à 1 et le signal photoacoustique peut alors être linéarisé :

$$S_{PA} = R_C R_M P_{opt} \alpha \quad (1.2)$$

De plus, la constante de cuve s'écrit de la manière suivante :

$$R_C = \frac{(\gamma - 1)LQ}{\omega V_C} \quad (1.3)$$

où γ est le coefficient de Laplace du gaz (rapport des capacités calorifiques à pression constante C_P et à volume constant C_V), Q le facteur de qualité du résonateur, ω la pulsation et V_C le volume de la cellule. La constante de cuve permet de connaitre les performances d'une cellule photoacoustique seule, indépendamment de la nature de la source laser, des microphones et de l'absorption du gaz. Elle permet de comparer les cellules photoacoustiques entre elles. Le signal photoacoustique a donc pour expression :

$$S_{PA} = \frac{(\gamma - 1)LQ}{\omega V_C} R_M P_{opt} \alpha \quad (1.4)$$

L'équation (1.4) nous montre comment améliorer le signal photoacoustique et de ce fait augmenter la capacité à mesurer de faibles concentrations de gaz. En effet, le signal est proportionnel à la longueur d'interaction, à la puissance optique injectée dans la cellule et à l'absorption du gaz. De plus, il est inversement proportionnel au volume de la cellule. Le choix d'un microphone possédant une grande sensibilité aura également pour effet une amélioration du signal photoacoustique. Nous pouvons noter que si la fréquence de modulation de la source laser est fixée à une fréquence de résonance de la cellule, le signal photoacoustique se retrouve amplifié. Une autre amélioration possible serait de faire passer un faisceau de multiples fois dans la cellule à l'aide de miroirs. Cette méthode augmente la longueur d'interaction sans augmenter le volume et améliore donc le signal. Dans ce cas de figure, l'expression (1.1) serait modifiée du fait que la longueur L d'interaction dans l'exponentiel correspondant à l'absorption du gaz serait donc égale à une longueur effective L_{eff} correspondant au nombre de passage du faisceau laser dans la cellule multiplié par L. La miniaturisation d'un capteur photoacoustique par la diminution du volume est en adéquation avec l'amélioration de ses performances, et donc avec sa capacité à détecter les traces de gaz.

1.2. La course à la miniaturisation

L'enjeu majeur des dernières années en termes de technologies est la recherche de la miniaturisation. Nous voulons rendre toujours plus petit ce qui existe déjà sur le marché. Les composants actuels d'un spectromètre photoacoustique peuvent être encombrants et de ce fait difficilement transportables dans un volume réduit.

1.2.1. Les sources laser

1.2.1.1. Généralités sur les lasers

Un laser est constitué de trois éléments essentiels : un milieu amplificateur, une source externe d'énergie et une cavité résonante. Le milieu amplificateur, comme son nom l'indique, amplifie le nombre de photons. La source externe d'énergie produit un processus de pompage qui place le milieu amplificateur dans un état excité. La cavité résonante contient le milieu amplificateur et, grâce à des miroirs, est capable d'accroître le rayonnement électromagnétique.

En 1917, Albert Einstein montre l'existence de l'émission stimulée et de l'absorption. Ces deux processus rejoignent le processus de l'émission spontanée qui permet de mettre en image l'interaction qui existe entre le rayonnement et la matière. Il y a émission stimulée si un photon incident d'énergie E entre en interaction avec la particule excitée au niveau E_2 et la fait transiter vers le niveau E_1 en émettant un photon identique au photon incident d'énergie E. Le processus d'émission stimulée a permis de mettre en évidence l'effet LASER (pour *light amplification by stimulated emission of radiation*) ou l'émission de lumière cohérente.

Le premier laser développé par Theodore H. Maiman en 1960 fut un laser solide utilisant un pompage optique d'un cristal de rubis [24]. Ce premier laser impulsionnel a donné « l'impulsion » pour le développement et la recherche d'améliorations de la technologie laser. Les lasers développés à la suite de cette découverte sont tout d'abord les lasers à gaz comme le laser He-Ne par A. Javan [25] ou le laser à CO_2 par C. K. N. Patel [26]. Les recherches suivantes ont permis de fabriquer des lasers où le milieu amplificateur est un solide comme les cristaux de Nd:YAG, les lasers à fibre ou encore les lasers à semi-conducteurs comme les diodes laser.

Ce dernier type de laser émet des photons grâce aux transitions des électrons entre différents états d'énergie répartis dans des bandes permises d'un solide cristallin. Lorsque l'on est à 0 K, l'ensemble des électrons possède une énergie inférieure à une énergie de seuil appelée énergie de Fermi. Dans les semi-conducteurs, ce niveau est situé dans la bande interdite ou *gap* qui sépare la bande de conduction et la bande de valence. Lorsque l'on est au-dessus de 0 K, les électrons vont être présents dans des états de la bande de conduction et de la bande de valence. Ces lasers sont fabriqués à partir de matériaux dopés. Cela signifie qu'une faible quantité d'atomes de valence, plus grande ou plus petite que la quantité d'atomes du réseau cristallin, est ajoutée dans le matériau lors du processus de fabrication. Il existe les dopages de type N et de type P. Le dopage de type N correspond au fait que des niveaux d'énergie donneurs d'électrons se retrouvent proches de la bande de conduction. De ce fait les

électrons auront une facilité à y monter. Le dopage de type P est le cas contraire où des niveaux d'énergie accepteurs d'électrons proches de la bande de valence apparaissent.

Deux semi-conducteurs de même composition mais de dopage différent forment une jonction P-N, base des diodes laser. On crée une barrière de potentiel entre les semi-conducteurs en alignant leur niveau de Fermi qui déplace donc les bandes de conduction et de valence. Lorsqu'une tension positive est appliquée à cette jonction, on a une baisse de la barrière de potentiel et des transitions entre les électrons du semi-conducteur N et les trous du semi-conducteur P sont alors possible. La jonction ainsi polarisée permet une inversion de population.

Après cette brève introduction sur les lasers et le fonctionnement des lasers à semi-conducteurs, nous allons nous tourner vers deux types particuliers de lasers à semi-conducteurs étudiés durant cette thèse : le laser à cascade quantique et le laser à cascade interbande.

1.2.1.2. Lasers à cascade quantique

Comme précédemment, les lasers à cascade quantique (QCL pour *quantum cascade laser*) sont des lasers à semi-conducteurs. Ils sont conçus à partir d'empilements de couches minces de semi-conducteurs qui forment des puits de potentiel ou des barrières dans la bande de conduction. Les électrons sont alors présents dans des états quantifiés dans ces puits. Cependant, ils peuvent se déplacer dans les plans des couches de semi-conducteurs. Un électron possède une énergie égale à la somme de l'énergie de l'état quantique dans lequel il se situe et de son énergie cinétique de déplacement dans la couche. Les électrons subissent des transitions entre les états des sous-bandes de la bande de conduction d'une couche. L'émission de photons est permise avec une énergie inférieure à celle du *gap* des semi-conducteurs. Avec ce type de laser, il est possible d'atteindre de grandes longueurs d'onde. Cette émission de photons s'effectue par transition radiative dans des états intra-bandes de la bande de conduction.

Les QCL sont fabriqués en déposant des couches minces de semi-conducteurs par épitaxie par jet moléculaire (MBE pour *molecular beam epitaxy*) [27], qui a pour avantage un contrôle optimum de la formation des cristaux de semi-conducteurs en couche. Une seconde méthode est le dépôt chimique de composés organométalliques en phase vapeur (MOCVD pour *metal-organic chemical vapour deposition*). En 1994, Jérôme Faist et son équipe des laboratoires Bell ont conçu le premier QCL fonctionnel [28]. Du fait que l'utilisation des transitions entre états d'une même bande de conduction est difficile, la démonstration

expérimentale a été réalisée par Faist 23 ans après la découverte de ce principe par R. F. Kazarinov [29].

La structure d'un QCL est composée d'une succession de zones d'injection et de zones actives comme le montre la Figure 1.3. Le QCL initial de 1994 comportait 25 couples de zones d'injection et de zones actives. La zone d'injection sert à générer l'inversion de population, et donc à injecter les porteurs dans la zone active, qui est composée d'une succession de puits quantiques. Cette zone active s'apparente à une amplification laser à 4 niveaux avec une transition laser qui s'effectue entre le niveau 3 et 2. Un électron peut émettre autant de photons qu'il y a d'étages composés d'une zone d'injection et d'une zone active, le passage d'un étage à un autre s'effectuant par effet tunnel. Il y a alors passage successif d'un puit quantique à un autre, d'où le terme de « cascade » pour le nom de ce laser. Le nombre d'étages peut être augmenté afin de poursuivre l'effet de cascade, cependant la dissipation thermique devient de plus en plus problématique et de ce fait le nombre de 25 étages est optimal pour ne pas avoir de problème en termes de dissipation.

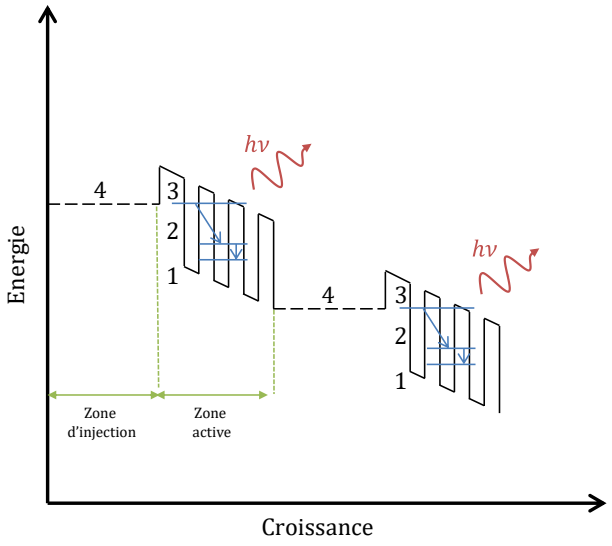


Figure 1.3 – Diagramme d'énergie à 4 niveaux d'un laser à cascade quantique (QCL).

Le premier QCL fonctionnait à des températures cryogéniques et de ce fait la puissance optique n'atteignait pas plus de 8 mW. Faist travailla sur l'amélioration de la zone active [30] dans le but d'augmenter le gain du laser tout en diminuant le courant de seuil. En effet, des effets non désirables comme la relaxation difficile du niveau inférieur de la transition ou le fait qu'une partie des électrons s'échappait vers le continuum plutôt que d'aller au niveau 2 et donc d'émettre des photons ont conduit à un courant de seuil important. En 1995, Faist démontra l'émission d'un QCL en régime continu (CW pour *continuous wave*) à une température de 80 K [31]. Aujourd'hui, l'amélioration des QCL se poursuit, notamment par la

création de lasers accordables par cavité externe [32,33] ou de barrettes de lasers à cascade quantique [34].

1.2.1.3. Lasers à cascade interbande

Après la découverte de l'émission laser par le biais d'émission en cascade de photons, Rui Q. Yang de l'Université de Toronto travailla sur une autre source laser, également en cascade mais de transition s'effectuant entre un état de la bande de valence d'un étage et un état de la bande de conduction de l'étage suivant. Ces transitions sont appelées interbande [35] et ce type de laser est appelé laser à cascade interbande (ICL pour *interband cascade laser*). L'émission dépend directement du *gap* entre la bande de valence et de conduction. Ces lasers sont donc performants dans le proche et le début du moyen infrarouge, entre 2 µm et 4 µm environ. C'est ce type de laser qui a été utilisé lors de ces travaux de thèse pour la détection de méthane.

1.2.2. La détection acoustique

Le microphone est un élément essentiel d'un spectromètre photoacoustique. C'est lui qui traduit l'onde acoustique générée par la désexcitation et les collisions des molécules en signal électrique que l'on peut ensuite traiter. Nous allons montrer ici le principe de fonctionnement des microphones et lister les avantages et inconvénients de quelques types de microphones utilisés pour la détection photoacoustique.

1.2.2.1. Généralités sur les microphones

Un microphone est susceptible de traduire une onde acoustique en signal électrique. Une membrane vibre sous l'effet de la pression acoustique qui lui est appliquée. Cette pression oscillante est convertie en un signal électrique à l'aide d'un système électrique propre à chaque type de microphone. Le microphone classique peut avoir deux modes d'action principaux pour sa partie acoustique : fonctionnement en capteur de pression et en capteur à différentiel de pression.

Le capteur de pression est composé d'une membrane qui n'est au contact d'une onde acoustique que par un seul côté de celle-ci comme le présente la Figure 1.4. L'autre côté de la membrane est dans un boitier équilibré à la pression atmosphérique (il y a la présence d'un orifice de décompression). La membrane est en mouvement lorsqu'il y a une variation de pression. Ce microphone est omnidirectionnel : il n'est pas sensible à la direction d'origine de la source de l'onde de pression. Le capteur à gradient de pression est quant à lui constitué d'une membrane à l'air libre, il n'existe plus de cavité isolante. Le signal mesuré est la différence entre les signaux arrivant au même instant sur chacun des côtés de la membrane comme présenté sur la Figure 1.5. La directivité de ce microphone est symétrique de part et

d'autre de la membrane : le microphone est dit bidirectionnel. Il est également possible à partir de ces deux types de fonctionnement de faire en sorte que l'onde acoustique arrive plus ou moins d'un côté de la membrane : on obtient alors une directivité unidirectionnelle du microphone.

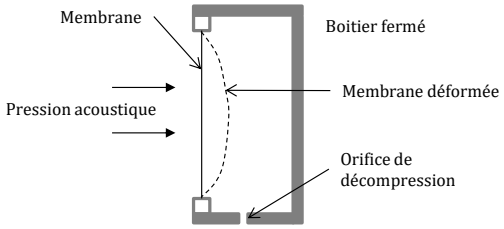


Figure 1.4 – Schéma d'un capteur de pression.

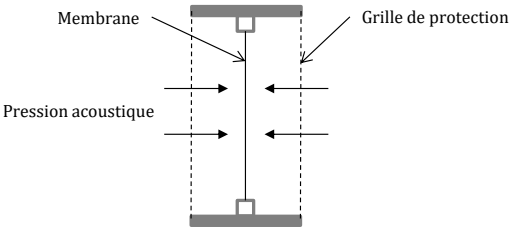


Figure 1.5 – Schéma d'un capteur à différence de pression.

Il est intéressant de travailler avec des microphones omnidirectionnels car l'onde photoacoustique peut arriver sur la membrane avec n'importe quel certain angle d'incidence.

1.2.2.2. Microphones capacitifs ou électrostatiques

Pour ce type de microphones, le principe de fonctionnement est celui d'un condensateur. Une électrode fixe fait face à une autre, mobile, polarisée pouvant être percée. Elles sont séparées par un isolant (l'air). La variation de distance entre les électrodes polarisées entraine une modification de la capacité du condensateur, qui est traduite en courant électrique par l'intermédiaire d'un circuit dédié. Ce dernier fonctionne avec une alimentation continue, qui polarise également la membrane et qui a pour tension plusieurs dizaines de volts. La Figure 1.6 ci-après représente le schéma de fonctionnement d'un tel microphone.

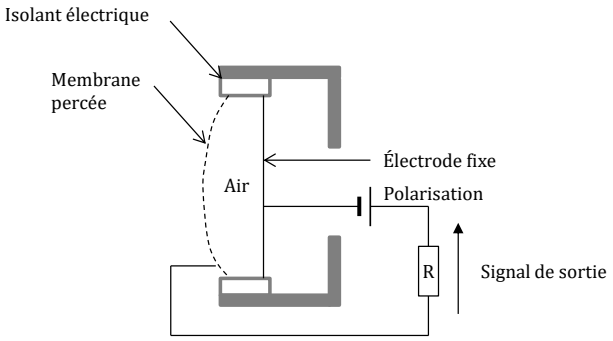


Figure 1.6 – Schéma de fonctionnement d'un microphone électrostatique.

La membrane de ce microphone est très légère, cela a pour effet d'améliorer la réponse des fréquences aigües (entre 1600 Hz et 20 kHz). La bande passante de ces microphones est généralement celle des fréquences audibles, entre 20 Hz à 20 kHz.

La technologie des microsystèmes électromécaniques (MEMS pour *micro electro mechanical systems*) permet la miniaturisation poussée des microphones capacitifs. Les électrodes sont fabriquées en silicium. L'électrode fixe est composée de trous permettant à l'onde acoustique d'atteindre la membrane mobile, correspondant à la seconde électrode située dans une enceinte où la pression interne est à la pression atmosphérique (cf. Figure 1.7 ci-dessous).

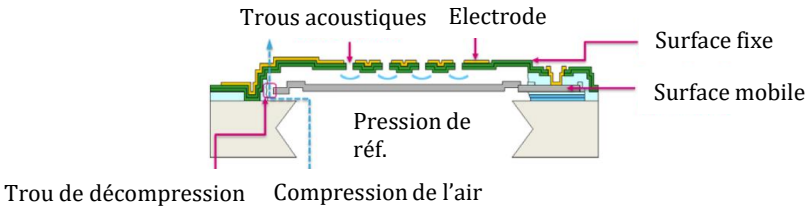


Figure 1.7 – Schéma de principe d'un microphone MEMS (source : www.st.com).

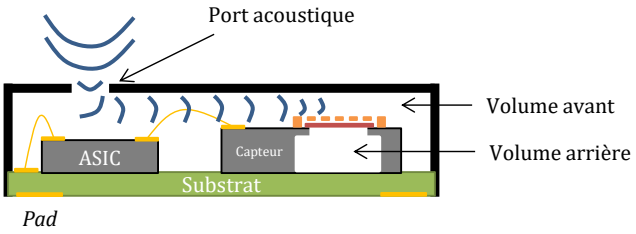


Figure 1.8 – Schéma d'un microphone MEMS en top-port avec son emballage.

Les microphones MEMS sont de petite taille et sont encapsulés de telle sorte qu'il est aisé d'en fabriquer avec un grand rendement de fabrication et pour un faible coût. La Figure 1.8 montre la présence d'un circuit intégré spécifique à une application (ASIC pour *application specific integrated circuit*) qui permet de faire fonctionner le système capacitif. Ces microphones sont alimentés par quelques volts. Sur la face supérieure du MEMS, on voit le port acoustique où l'onde de pression entre et sur l'autre face le substrat où sont situés les contacts électriques ou *pads*. Cette configuration de microphone est appelée *top-port*. Il existe également des microphones montés en *bottom-port*, cela signifie que le port acoustique se situe du même côté que les *pads* de connexion. Il existe d'autres configurations où les volumes avant et arrière du capteur d'un microphone sont inversés. Le volume avant est alors plus faible et le volume arrière plus important.

Ces microphones MEMS sont utilisés dans tous les objets nomades nécessitant un microphone. Leur performance et leur petite taille en font un candidat idéal pour être utilisé dans un capteur photoacoustique miniaturisé.

1.2.2.3. Microphones à électret

Les microphones à électret reprennent le même fonctionnement que les microphones capacitifs sauf que, dans ce cas, la membrane est conçue dans un matériau assurant une polarisation permanente. C'est ce que l'on appelle l'électret. L'alimentation de ce type de microphone est n'est assuré que par quelques volts. Cependant la polarisation de la membrane n'est pas permanente et diminue avec le temps. Le remplacement de ces microphones doit s'effectuer après quelques années d'utilisation.

1.2.2.4. Microphones piézo-résistifs

Ce type de récepteur d'ondes acoustiques est différent des autres technologies explicitées précédemment. Il n'est pas question ici de travailler avec deux électrodes formant un condensateur mais avec un élément, auquel on fait subir une contrainte mécanique, traduite ensuite en un signal électrique. L'exemple le plus simple est une membrane de silicium suspendue par quatre jauges piézo-résistives, représenté en vue de dessus sur la Figure 1.9 (a). Lorsqu'une onde acoustique met en mouvement la membrane de silicium, celle-ci contraint les jauges piézo-résistives qui ont une résistance au repos connue, notée de R_1 à R_4 dans le schéma. La mesure du courant associée à la pression appliquée à la membrane est déterminée en étudiant le pont de Wheatstone qui lui est associé. Le schéma électrique de ce pont est représenté sur la Figure 1.9 (b). La tension $U_{sortie} = V_A - V_B$ est la tension correspondant à l'onde de pression incidente. Il n'est pas nécessaire d'avoir quatre jauges actives pour mesurer une tension aux bornes du pont de Wheatstone.

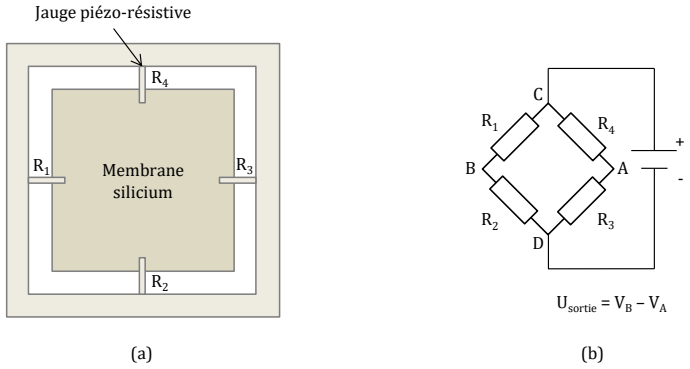


Figure 1.9 – Représentation en vue de dessus de 4 poutres piézo-résistive attachées à une membrane (a) et le schéma d'un pont de Wheatstone qui est associé (b).

Ce type de microphone utilise les techniques de la microélectronique, adaptées à la réalisation de MEMS. Depuis plus de 20 ans ce type de capteur intéresse les chercheurs car cela permet de rendre les microphone encore plus petit [36,37]. Le CEA LETI de Grenoble a développé son propre type de poutre résonante [38] pour la fabrication de gyroscopes

sensibles suivant les 3 axes. Cette technologie est développée pour être adaptée à des cellules photoacoustiques à une échelle millimétrique.

1.2.2.5. Détection par interférométrie laser

La détection par interférométrie laser met en lumière la réflexion d'une source laser, par exemple à la surface d'un cantilever en silicium, qui est mis en mouvement par les ondes de pression générées par la désexcitation moléculaire. Les dimensions de ce cantilever sont respectivement de quelque micromètres pour l'épaisseur et quelques millimètres pour les largeur et longueur [39]. Il sépare la chambre photoacoustique d'un volume tampon où est situé un laser. Celui-ci est réfléchi par le cantilever vers un détecteur. Lorsqu'une onde acoustique est générée dans la cellule, celle-ci met en mouvement le cantilever et la marche du faisceau laser est modifiée. Le détecteur mesure par interférométrie de type Michelson la différence de marche du faisceau. Ce type de détection est très sensible et est utilisée pour la détection de molécules avec des diodes laser [40–42] et QCL [43].

1.2.2.6. Bilan

La liste que nous avons pu dresser ci-dessus n'est pas une liste exhaustive. Il existe d'autres types de microphones mais ceux qui ont été cités sont utilisés pour la détection photoacoustique. Ils possèdent des avantages les uns par rapport aux autres comme une très bonne sensibilité pour les microphones à condensateur ou l'assurance d'une polarisation auto-suffisante de la membrane avec les microphones à électret. Les microphones MEMS et piézo-résistif ont l'avantage de ne prendre que très peu de place, et donc d'être intégrables aisément dans un spectromètre photoacoustique miniaturisé.

1.2.3. Les cellules résonantes

Le dernier élément du système photoacoustique est la cellule. Celle-ci peut être ouverte sur l'environnement extérieur mais on trouve le plus souvent dans la littérature des cellules fermées. De manière générale, ces cellules sont conçues afin d'exploiter leurs résonances. Les paragraphes qui suivent mettent en lumière les différents types de cellules résonantes fréquemment utilisées en spectrométrie photoacoustique. Nous remarquerons que la tendance porte sur la diminution de la taille de ces cellules.

1.2.3.1. Résonateurs cylindriques

Les cellules les plus classiquement utilisées en détection photoacoustique sont les cellules cylindriques [44]. Ces cellules possèdent une section circulaire de rayon *r* et ont une longueur *l*. Ces cellules peuvent être ouvertes comme de simples tuyaux ou au contraire

fermées par des fenêtres permettant le passage de la lumière. La Figure 1.10 ci-après présente différentes cellules excitant différents modes de résonance.

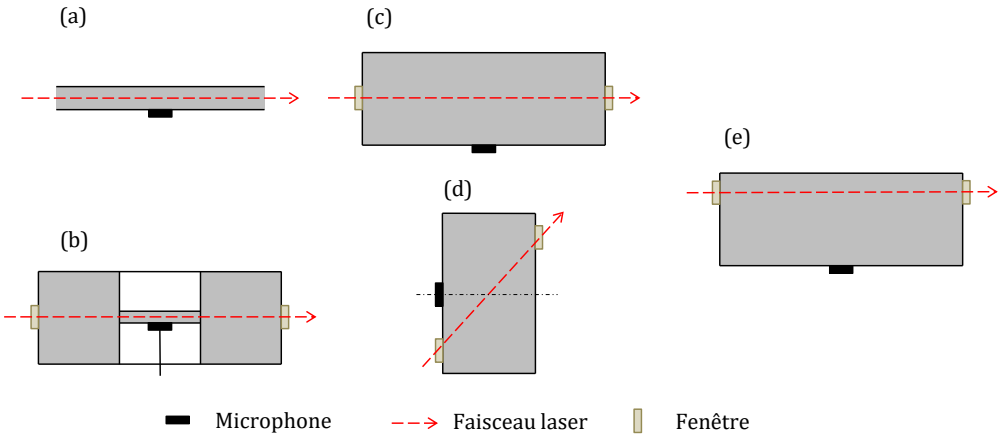


Figure 1.10 – Représentations de différentes cellules cylindriques : cellule ouverte (a) et cellule fermée avec deux volumes tampons (b) pour l'excitation de mode longitudinaux, cellules fermées pour l'excitation du premier mode radial (c) et permettant la suppression du signal de fenêtres (d) et une cellule excitant le premier mode azimutal (e).

Lorsque la section du résonateur cylindrique est plus petite que la longueur d'onde acoustique $\lambda = c_0/f$, avec c_0 la célérité du son dans l'air et f la fréquence de l'onde acoustique (ou fréquence de résonance), un champ acoustique est généré suivant l'axe longitudinal de la cellule. On retrouve sur la Figure 1.10 (a) ce type de résonateur ouvert vers l'extérieur mais il peut également être totalement ou partiellement fermé (un seul côté). Les fréquences de résonances de telles cellules s'écrivent [45] :

$$f_n = \frac{nc_{air}}{2(l + \Delta l)} \qquad n = 1, 2, 3, \ldots \tag{1.5}$$

$$f_{2m-1} = \frac{(2m-1)c_{air}}{4(l + \Delta l)} \qquad m = 1, 2, 3, \ldots \tag{1.6}$$

La fréquence f_n correspond à la fréquence de résonance pour les résonateurs ouverts ou fermés des deux côtés tandis que la fréquence f_{2m-1} correspond à la fréquence de résonance si l'une des extrémités est ouverte et l'autre fermée. Le terme Δl est un terme de correction de longueur [46], qui est non-nul dans le cas d'un résonateur ouvert à une extrémité. Cela correspond à une inadéquation du champ acoustique qui se propage dans une seule direction dans le résonateur et dans toutes les directions de l'espace à l'extérieur. On approxime souvent ce terme par $\Delta l \cong 0{,}6\, r$.

Dans le cas contraire, si les dimensions de la cellule sont proches de la longueur d'onde acoustique, plusieurs modes propres acoustiques peuvent être excités. Selon la direction dans laquelle le gaz est comprimé, ces modes sont dénommés longitudinal, radial ou azimutal (cf. Figure 1.11). Le mode longitudinal est excité par des cellules cylindriques de petit diamètre

comme ceux de la Figure 1.10 (a) et (b). Le mode radial est excité avec les cellules dont le rayon est plus important comme celles de la Figure 1.10 (c) et (d). Le mode azimutal, quant à lui, est excité avec une des cellules dont le faisceau laser d'excitation n'est pas confondu avec le centre de symétrie de la cellule comme sur la Figure 1.10 (e).

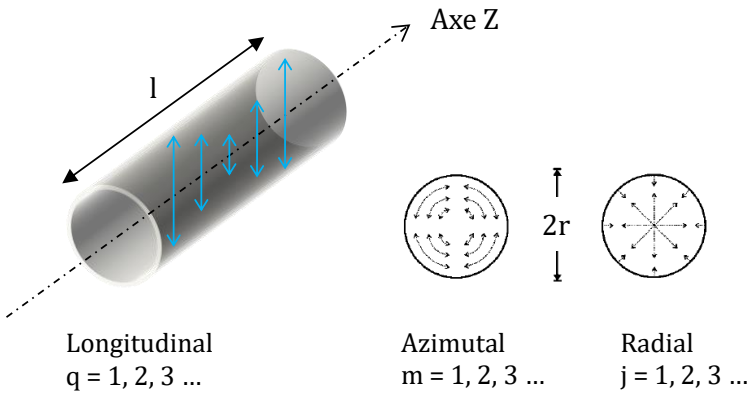


Figure 1.11 – Représentation des modes propres acoustiques longitudinal, azimutal et radial pour un résonateur cylindrique.

La fréquence de résonance de ces résonateurs s'écrit dans ce cas :

$$f_{jmq} = \frac{c}{2}\sqrt{\left(\frac{\alpha_{jm}}{r}\right)^2 + \left(\frac{q}{l}\right)^2} \qquad (1.7)$$

r et l sont respectivement le rayon et la longueur du résonateur. j, m et q sont les indices non négatifs se référant respectivement aux valeurs propres des modes radiaux, azimutaux et longitudinaux du résonateur. α_{jm}est la j^{ème} racine de la dérivée d'ordre m de la fonction de Bessel divisée par π.

Il existe également des cellules composées de cylindre ayant à leurs extrémités des miroirs ayant pour but d'augmenter le chemin optique parcouru dans la cellule de longueur. Ces cellules sont appelées cellules multi-passages. Ces cellules sont basées sur le modèle de John U. White de 1942 [47] et celui de Donald R. Herriott [48]. Le premier consiste à utiliser trois miroirs sphériques de même rayon de courbure, deux étant disposés selon un diamètre commun situé en face du troisième. Leur positionnement est quasi-confocal. Lorsque l'on déplace les centres des deux premiers miroirs, on ajuste le nombre de passage dans la cellule. Le second modèle utilise deux miroirs sphériques disposés à une distance correspondant à leur rayon de courbure. Le faisceau laser entre dans la cellule par un trou dans l'un des miroirs avec un angle d'incidence par rapport à l'axe optique. La distance entre les deux miroirs ajuste également le nombre de réflexions. Le faisceau ressort par le même trou que celui de l'entrée dans la cellule. Ce type de cellule est exploité en spectroscopie et permet des détections d'une grande sensibilité [49,50].

Des cellules cylindriques simples ont permis de détecter du dioxyde de carbone (CO_2) avec une diode laser, à hauteur de 30 ppm [6]. D'autres cellules ont montré leur capacité à descendre encore plus en limite de détection avec le méthane (CH_4) et en utilisant un QCL-DFB (pour *distributed feed-back*) à des concentrations de l'ordre de 500 ppb [51], 6 ppb l'ammoniac (NH_3) avec une diode laser fibrée [52] ou encore 150 ppb de monoxyde d'azote (NO) avec un QCL pulsé [53]. Avec un système multi-passage, il est possible d'atteindre des concentrations encore plus basses, par exemple 27 ppb de CH_4 avec une diode laser de 18 mW de puissance, 5 ppb d'eau [5] voire même 300 ppt de NH_3 avec un QCL n'émettant seulement que 2 mW de puissance [52].

1.2.3.2. Résonateurs d'Helmholtz

Le résonateur d'Helmholtz est un type de cellule possédant un autre mode de résonance. Il est composé de deux volumes, ou chambres, V_1 et V_2 reliés par un capillaire de longueur l et de section $A = \pi r^2$ inférieure à celle des volumes (cf. Figure 1.12 (a)). La résonance qu'il produit peut être comprise en considérant que le gaz dans le capillaire forme un piston qui peut bouger le long de celui-ci. Lorsque l'on excite le gaz dans l'un des volumes à la fréquence de résonance de celui-ci, il y a création d'onde acoustique. Le mouvement du gaz dans le capillaire dilate le gaz dans le volume V_1 et comprime le gaz dans le volume V_2 de manière périodique.



Figure 1.12 – Schéma d'un résonateur d'Helmholtz pour la détection photoacoustique (a) et schéma électrique équivalent (b).

Les oscillations de pression résultantes dans le volume du microphone sont comparables à celle d'un oscillateur harmonique amorti. L'analogie mécanique de ce système est une masse liée à deux ressorts. Un microphone est placé sur le volume V_2 afin de détecter l'onde de pression.

Les fréquences de résonance de ce type de cavité sont plus faibles que dans le cas des cavités résonantes simples, on a à l'intérieur une pression homogène dans les volumes. Afin de limiter la mesure de bruit et que celui-ci ne soit pas supérieur au signal photoacoustique, le résonateur est fermé par des fenêtres. Etant donné que les fréquences de résonance de tels résonateurs sont basses, le facteur de qualité est également plus faible pour ce type de

résonateur. La fréquence de résonance d'un résonateur d'Helmholtz s'écrit de la manière suivante [54] :

$$f_0 = \frac{c_{gaz}}{2\pi}\sqrt{\frac{A}{l\,V_C}} \tag{1.8}$$

avec $c_{gaz} = \sqrt{\frac{\gamma p_0}{\rho}}$ la vitesse du son dans le gaz, γ le coefficient de Laplace, p_0 la pression de référence, pression atmosphérique et ρ la densité du gaz. et V_C représente le volume réduit de V_1 et V_2 : $V_C = \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right)^{-1}$.

Il est possible de faire une analogie électronique du système en considérant que l'on a une bobine résistive, correspondant au capillaire, en série avec deux capacités, correspondant aux volumes (cf. Figure 1.12 (b)). La tension correspond à la pression et le courant électrique au débit volumique (vitesse du gaz multipliée par la section efficace). Käster [55] décrit le lien qui existe entre les dimensions du résonateur d'Helmholtz avec l'inductance L, les capacités C_i et la résistance R du circuit électrique équivalent :

$$\begin{cases} L = \dfrac{\rho\, l}{\pi\, r^2} \\ R = \dfrac{\rho\, l\, \omega}{\pi\, r^3}\left(d_\mu + (\gamma - 1)d_\kappa\right) \\ C_i = \dfrac{V_C}{c_{gaz}^2\, \rho} \end{cases} \tag{1.9}$$

avec d_κ et d_μ représentant les épaisseurs des couches thermiques et visqueuses des parois des cuves et des capillaires définit par :

$$d_\kappa = \sqrt{\frac{2\kappa}{\rho C_p \omega}} \tag{1.10}$$

et

$$d_\mu = \sqrt{\frac{2\mu}{\rho\omega}} \tag{1.11}$$

κ, μ, et ω représentent respectivement la conductivité thermique, la viscosité du gaz et la pulsation.

L'utilisation de ce type de résonateur remonte aux années 80 [56,57] et nous allons voir qu'il est possible de l'utiliser sous forme de résonateur différentiel [8] dans la sous-partie suivante.

1.2.3.3. Résonateurs différentiels

Le résonateur différentiel simple

Les résonateurs différentiels sont utilisés pour leur temps de réponse rapide, leur faible bruit acoustique et électrique, et pour leur grande sensibilité [45].

La cavité consiste ici en deux résonateurs cylindriques situés entre deux volumes tampons ou filtres acoustiques (cf. Figure 1.13) [58]. Le gaz circule dans les deux résonateurs. Une source laser passe à travers l'un des résonateurs tandis que l'autre n'est pas illuminé. Le signal photoacoustique est donc généré dans un seul des résonateurs. Deux microphones sont placés au milieu des parois des résonateurs. Le signal photoacoustique mesuré par chaque microphone est amplifié à l'aide d'une détection synchrone. La différence des signaux mesurés par les deux microphones permet de s'affranchir du bruit extérieur. Cependant, le bruit de mesure des microphones s'ajoute. Cette différence donne la valeur de l'amplitude de la pression de l'onde acoustique seule. Ces cellules permettent des détections sub-ppm de molécules comme l'ozone ou le protoxyde d'azote [59].

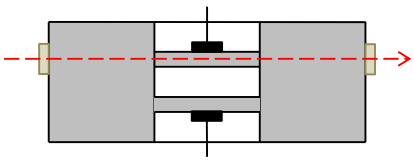


Figure 1.13 – Schéma de principe d'un résonateur différentiel. Le gaz est excité dans un des résonateurs, le second servant de référence. Le bruit extérieur est mesuré par les deux microphones et la différence des deux signaux des microphones ne conserve que le signal photoacoustique.

Le résonateur différentiel d'Helmholtz

Le résonateur différentiel d'Helmholtz (DHR pour *differential Helmholtz resonator*) est un type de cellule photoacoustique qui a été développé par Virginie Zéninari du GSMA de Reims en collaboration avec Venedikt A. Kapitanov de l'institut d'optique atmosphérique de Tomsk en Russie [8]. Cette cellule consiste en deux volumes identiques connectés entre eux par deux capillaires. La résonance de ce système s'effectue dans les capillaires. Avant l'étude des gaz, ce type de cellule permettait l'étude d'échantillons solides [60]. Le schéma de ce type de résonateur est présenté sur la Figure 1.14 ci-après.

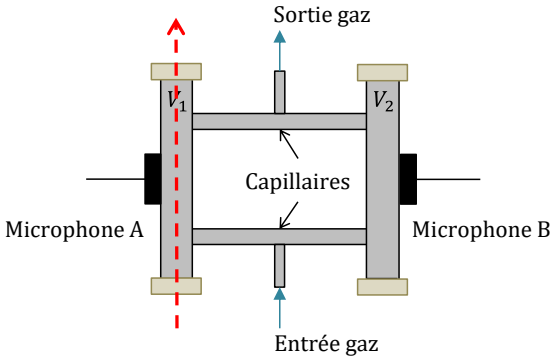


Figure 1.14 – Schéma d'un résonateur différentiel d'Helmholtz. L'alimentation en gaz de la cellule s'effectue par les capillaires. Les microphones sont situé au contact des chambres A et B.

Le principal intérêt d'utiliser ce résonateur différentiel est que les champs de pression dans les deux chambres sont en opposition de phase à la fréquence de résonance. Cela signifie que lorsque dans une chambre le gaz est comprimé, il est dilaté dans l'autre chambre. Chaque microphone mesure l'amplitude du champ de pression de la chambre au voisinage de laquelle il est situé. Comme pour un résonateur différentiel classique, ces signaux sont ensuite amplifiés et le bruit extérieur qui parasite la mesure est supprimé. Ce type de dispositif est bien adapté aux mesures dans les cas habituels où l'on peut avoir un bruit environnant. Les conduits d'entrée et de sortie de gaz sont situés au milieu des capillaires afin de ne pas perturber le flux de gaz qui se produit à la résonance et donc de ne pas rajouter un bruit supplémentaire mesuré par les deux microphones.

La molécule d'ozone (O_3) a pu être détectée avec une cellule différentielle simple exploitant le 1er mode longitudinal du résonateur à hauteur de 100 ppb [61] et les molécules de dioxyde d'azote (NO_2) et de protoxyde d'azote (N_2O) ont été détectées à hauteur de 80 ppb [59]. Les cellules DHR sont utilisées à des fréquences beaucoup plus faibles que les cellules exploitant le 1er mode longitudinal. Avec celles-ci, les limites de détection sont de l'ordre du ppb mais peuvent être améliorées si l'on diminue la taille des systèmes. Il est actuellement possible de mesurer jusqu'à 17 ppb de CH_4 avec un QCL ainsi que 20 ppb de NO [62]. Une récente étude d'une miniaturisation de cellule DHR dans du métal a montré une détection de 350 ppb de CH_4 [63].

1.2.4. Les cellules miniaturisées

Un certain nombre d'équipes de recherche souhaite rendre leur système de mesure photoacoustique le moins encombrant possible tout en augmentant les performances en terme de limite de détection et donc en sensibilité.

Des cellules résonantes simples de type cylindre ont été miniaturisées. En effet, A. V. Gorelik, du *Stepanov Institute of Physics* en Biélorussie a développé des cellules

cylindriques inclinées de diamètre 8 mm en polymère avec des fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau en séléniure de zinc (ZnSe) placées à l'angle de Brewster pour supprimer la réflexion partielle par la fenêtre. Le volume total de la cellule est de l'ordre de 80 mm^3 à 500 mm^3. La résonance de ces cellules est autour de 14,2 kHz et la détection de l'onde acoustique se fait avec un microphone à électret [64–66].

Paul Pellegrino, de l'*U.S. Army Research Laboratory*, travailla sur la conception de cellules photoacoustiques de type MEMS fabriquées avec trois *wafers* de silicium [67,68]. La première plaque comporte le microphone en titano-zirconate de plomb (PZT) [69] et la partie supérieure des volumes tampons (servant de filtre acoustique). La deuxième contient la cavité acoustique résonante et la partie centrale des volumes tampons. La dernière plaque de silicium scelle la cellule et apporte la partie inférieure des volumes tampons. La cavité résonante fait 8 mm de longueur et a une section de 0,7 mm x 0,7 mm. Le volume de cette cellule est donc de 3,9 mm^3. Les *wafers* sont ici assemblés par scellement avec un mélange eutectique soit d'or et de silicium (Au-Si), soit d'or et d'étain (Au-Sn). Il a été montré que le scellement Au-Si n'était pas hermétique et nécessitait de travailler à une pression élevée. Le scellement Au-Sn est quant à lui effectué à plus faibles température et pression. Il a été noté que ce scellement est de meilleure qualité. L'intégration du microphone piézoélectrique n'a pas été effectuée mais ce type de microphone est compatible avec la cellule déjà créée.

Samara Firebaugh, du *Massachusetts Institute of Technology*, conçut plusieurs systèmes de détection photoacoustique qui intègrent une diode laser émettant à 3,4 µm avec une puissance optique de 7 µW, une cellule photoacoustique cylindrique en bronze de 14 mm de longueur et de 1,5 mm de diamètre ainsi qu'un microphone afin de détecter des hydrocarbures [70]. Le volume de cette cellule est de 25 mm^3. il est possible de détecter au moins 10 ppm de propane [71]. Une seconde cellule photoacoustique micro-fabriquée est décrite. La cellule est gravée dans une plaque de silicium par différents procédés. Sa forme est trapézoïdale et sa longueur est de 15 mm pour 0,75 mm de largeur : le volume associé est alors de 8,4 mm^3. Le laser ici est un laser He-Ne à 3,39 µm de 5 mW de puissance optique. La source laser est fibrée et le faisceau est placé en face de la fenêtre d'entrée de la cellule photoacoustique. La détection est effectuée par interférométrie à l'aide d'une membrane en silicium. La relation entre le signal photoacoustique et la concentration du propane avec cette cellule est démontrée. Ce système n'est pas intégré totalement sur silicium mais la miniaturisation du système est possible avec l'obtention d'un signal photoacoustique détectable par différentes méthodes. La miniaturisation de la cellule photoacoustique permet d'améliorer les performances du détecteur. L'utilisation d'un flux de gaz réduit permet également de limiter les fuites de gaz et donc d'obtenir de meilleures performances.

David Heaps, de l'*U.S. Army Research Laboratory*, utilisa la même cavité que Pellegrino [67] à la différence près que la cellule fabriquée est différentielle dans le but de supprimer le bruit extérieur. La cellule est conçue dans le silicium en utilisant plusieurs *wafers* [72] ou a été micro-usinée dans de l'acier [73]. A l'aide d'un ICL à 3,45 µm et émettant une puissance de 3,4 mW, il a été possible de détecter 247 ppb de méthylphosphonate de diméthyle (DMMP) avec une cellule dont la fréquence du premier mode longitudinal était de 13,3 kHz.

Ellen L. Holthoff, de l'*U.S. Army Research Laboratory*, développa une cellule différentielle constituée de cavités parallélépipédiques de 10 mm de longueur avec une section de 0,86 mm [74]. Le volume de ces cellules est de 14,8 mm^3. Les résonateurs sont ouverts sur des volumes tampons et fermés par des fenêtres en germanium. La détection de l'onde acoustique se fait avec des microphones à électret Knowles. Le système résonne à 12 kHz et des expérimentations avec des QCL ont été menées pour montrer que des cellules photoacoustiques de cette taille-là sont utilisables pour détecter 20 ppb de DMMP avec un laser continu à 9,6 µm de longueur d'onde (P_{opt} = 12 mW) et 54 ppb de DMMP avec un laser pulsé à la même longueur d'onde (P_{opt} = 1,35 mW). Une autre cellule différentielle de 8,5 mm de longueur et de section 0,93 mm permit d'obtenir les limites de détection suivantes : 518 ppb pour l'acide acétique, 555 ppb pour l'acétone, 180 ppb pour le 1,4-dioxane et 224 ppb pour l'acétate de vinyle [75].

Une cellule différentielle en céramique (LTCC pour *low temperature co-fired ceramic*) fut fabriquée par Karioja du *VTT Technical Research Center of Finland* [76]. Les résonateurs sont forés avec un diamètre intérieur de cellule de 2,4 mm. Après traitement thermique, le diamètre n'est plus que de 2 mm. Les fenêtres des résonateurs sont en saphir. Le volume total de la cellule est d'environ 5 cm^3. La détection d'onde se fait, quant à elle, par interférométrie à l'aide d'un cantilever. La détection du méthane, à hauteur de 30 ppm pour un temps d'intégration de 100 s, a été effectuée avec cette cellule [77].

En 2014, Ralf Bauer, du *Centre for Microsystems & Photonics* de Glasgow, développa une cellule miniaturisée imprimé par impression 3D en utilisant de la résine acrylique [78]. Cette cellule est couplée à un une diode laser DFB émettant à 1,53 µm (P_{opt} = 22 mW) par une fibre optique. Elle est constituée d'un cylindre résonant entre deux volumes tampons et son volume est de 25,4 mm^3. Le premier mode longitudinal est excité avec cette cavité. Sa capacité à détecter l'acétylène est estimée à 750 ppb avec un temps d'intégration de 35 secondes.

1.2.5. Tableau récapitulatif

A travers la littérature, il est possible de recenser la détection de nombreux gaz d'intérêt atmosphérique avec la technique photoacoustique. Ces détections vont de la cellule

cylindrique simple à la cellule différentielle d'Helmholtz en passant par une cellule différentielle classique. Toutes ces cellules ne sont pas forcément miniaturisées.

Le Tableau 1.1 ci-après récapitule les limites de détection, les fréquences de résonance des cellules macroscopiques et miniaturisées recensées dans ce premier chapitre pour des conditions expérimentales données.

Tableau 1.1 – Tableau récapitulatif des limites de détection de cellules photoacoustiques de différents types pour plusieurs molécules de gaz.

Molécule	Source laser	Longueur d'onde	Puissance optique	Temps intégration	Limite de détection (SNR=1)	Cellule	Volume (mm^3)	Fréquence	Réf.
CO_2	DFB LD	1,57 µm	4,5 mW	100 s	30 ppm	Cell. cylindrique (1er mode long.) – 2 micros	$13{,}2.10^3$	1,45 kHz	[6]
CH_4	LD fibrée	1,65 µm	18 mW	10 s	27 ppb	Cell. cylind. multi-passage (1er mode long.)	$4{,}8.10^3$	1 kHz	[5]
	DFB QCL continu	1,65 µm	10 mW	1 s	500 ppb	Cell. Cylindrique (1er mode long.)	$4{,}8.10^3$	1 kHz	[51]
	DFB LD cryogénisé	1,65 µm	11 mW	1 s	150 ppb	DHR	$19{,}2.10^3$	315 Hz	[62]
	DFB QCL	7,83 µm	8 mW	1 s	17 ppb	DHR	$19{,}2.10^3$	315 Hz	[62]
	DFB QCL continu	7,84 µm	2,5 mW	1 s	350 ppb	DHR	$16{,}2.10^3$	590 Hz	[63]
	DFB QCL continu	1,65 µm	10 mW		500 ppb	Cell. cylindrique (1er mode long.)	$4{,}8.10^3$	975 Hz	[51]
H_2O	LD fibrée	1,37 µm	22 mW	10 s	5 ppb	Cell. cylind. multi-passage (1er mode long.)	$4{,}8.10^3$	1 kHz	[5]
NH_3	LD fibrée	1,53 µm	500 mW	10 s	6 ppb	Cell. cylindrique (1er mode long.)	Manque de données	900 Hz	[52]
	DFB QCL pulsé	10,4 µm	2 mW	-	300 ppt	Cell. cylind. multi-passage (1er mode long.)	339.10^3	1,25 kHz	[79]
NO	DFB QCL pulsé	5,3 µm	2 mW	10 s	150 ppb	Cell. cylindrique (1er mode long.) – 4 micros	6.10^3	1,38 kHz	[53]
	DFB QCL cryogénisé	5,38 µm	2,8 mW	1 s	20 ppb	DHR	$19{,}2.10^3$	315 Hz	[62]

Suite sur la page suivante

Molécule	Source laser	Longueur d'onde	Puissance optique	Temps intégration	Limite de détection (SNR=1)	Cellule	Volume (mm^3)	Fréquence	Réf.
NO_2	DFB QCL pulsé	6,2 µm	5 mW	-	80 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	$1{,}9.10^3$	3,8 kHz	[59]
N_2O	DFB QCL pulsé	8 µm	~10 mW	-	80 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	$1{,}9.10^3$	3,8 kHz	[59]
O_3	DFB QCL pulsé	9,5 µm	Quelques mW	-	100 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	$1{,}9.10^3$	3,8 kHz	[61]
DMMP	DFB QCL pulsé	9,6 µm	1,3 mW	-	54 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	14,8	12 kHz	[74]
	DFB QCL continu	9,6 µm	12 mW	-	20 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	14,8	12 kHz	[74]
	DFB ICL continu	3,45 µm	3,4 mW	-	247 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	7,8	13,3 kHz	[73]
C_3H_8	LD	3,4 µm	7 µW	-	10 ppm	Cell. parallélépipédique (1^{er} mode long.)	25	9,3 kHz	[80]
C_2H_2	DFR LD fibrée	1,53 µm	22 mW	35 s	750 ppb	Cell. Cylindrique (1^{er} mode long.)	25,4	15,25 kHz	[78]
Acétone	EC-QCL	9,1 µm	1,32 mW	3 s	555 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	14,7	12 kHz	[75]
Acide acétique	EC-QCL	9,1 µm	1,32 mW	3 s	518 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	14,7	12 kHz	[75]
1,4-dioxane	EC-QCL	9,1 µm	1,32 mW	3 s	180 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	14,7	12 kHz	[75]
Acétate vinyle	EC-QCL	9,1 µm	1,32 mW	3 s	224 ppb	Cell. différentielle (1^{er} mode long.)	14,7	12 kHz	[75]

1.3. Motivations

L'objectif de ce travail consiste en la réalisation d'un capteur photoacoustique miniaturisé. Le type de capteur choisi pour cette tâche est le résonateur différentiel d'Helmholtz. Il possède une faible fréquence de résonance, inférieure à la fréquence de relaxation des molécules, ce qui assure une génération adéquate de l'onde acoustique. Etant donné que l'on diminue les dimensions du système, il est au préalable nécessaire de faire une étude des modèles utilisables à une échelle réduite, afin de déterminer les phénomènes qui doivent impérativement être pris en compte lors du calcul du champ de pression qui fournit le signal mesuré. L'objectif du Chapitre 2 est de décrire les modèles physiques mis en jeu pour décrire le phénomène photoacoustique, de la source d'excitation à la création de l'onde acoustique.

Chapitre 2. Modélisation du phénomène photoacoustique

L'effet photoacoustique est un phénomène multi-physique. En effet, il implique trois physiques différentes : l'optique, l'interaction moléculaire et l'acoustique. Ces trois phénomènes physiques sont faiblement couplés entre eux (couplage unidirectionnel) et peuvent être pris en compte par trois modèles successifs, plus ou moins détaillés et complexes (cf. Figure 2.1).

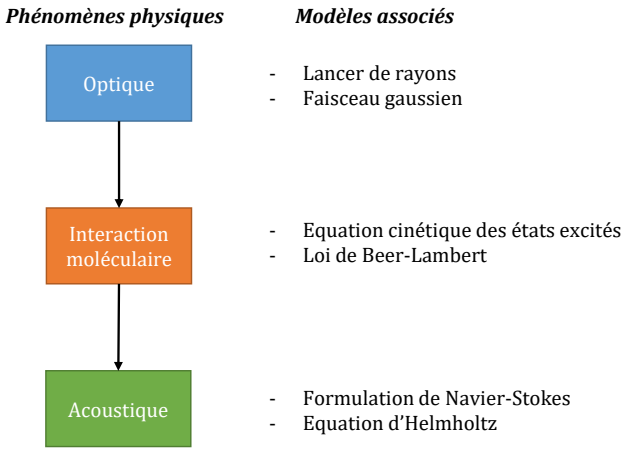


Figure 2.1 – Diagramme récapitulatif des modèles couplés, appliqués au phénomène photoacoustique.

Le chapitre s'axe sur ces trois étapes de modélisation et nous nous intéresserons successivement au modèle du faisceau laser, de l'excitation du gaz ainsi que de sa relaxation par collision et enfin de la génération d'une onde acoustique détectable par un microphone.

2.1. Optique

La modélisation optique est le premier point essentiel qui permet de simuler l'éclairement du gaz et *a fortiori* son excitation générant par la suite une onde acoustique. Il existe différentes méthodes pour modéliser la source d'excitation des molécules de gaz.

Lorsque la section du laser est beaucoup plus faible que celle de la fenêtre d'entrée, comme c'est le cas des cellules macroscopiques (diamètre des cellules de l'ordre du centimètre), il est raisonnable de modéliser le faisceau par un profil gaussien [45,81,82]. Du fait que les cellules photoacoustique que nous souhaitons développer sont de taille plus réduite (diamètre, ou largeur des cellules, égal ou inférieur à 1 mm), nous devons remettre en cause cette hypothèse. Une solution coûteuse est de se tourner vers les modèles numériques de type lancer de rayons qui prennent en compte les réflexions multiples hors de la chambre et dans celle-ci [83–85]. L'un des avantages de la cellule DHR, et nous le verrons dans le Chapitre 3, est que la génération de signal photoacoustique ne dépend pas fortement de la distribution spatiale de la source mais de l'énergie déposée dans la cellule [83]. Il est donc possible d'utiliser une distribution uniforme du dépôt d'énergie dans la cellule.

2.2. Interaction moléculaire

2.2.1. Absorption moléculaire

Chaque molécule possède différents niveaux d'énergie : des niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels. A chaque niveau d'énergie électronique correspond plusieurs niveaux d'énergie vibrationnels et à chaque niveau d'énergie vibrationnel correspond plusieurs niveaux d'énergie rotationnels, comme le montre la Figure 2.2.

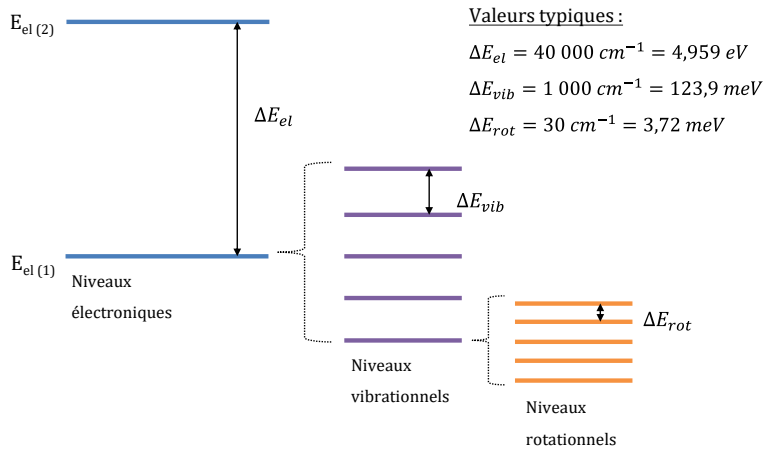


Figure 2.2 – Schématisation des différents niveaux d'énergie d'une molécule. Les niveaux bleus sont les niveaux électroniques, les niveaux violets sont les niveaux vibrationnels et les niveaux orange sont les niveaux rotationnels.

Il est possible d'exciter chacun de ces niveaux d'énergie en utilisant une source lumineuse dont la longueur d'onde est adaptée. Les niveaux d'énergie électroniques sont excités par la lumière ultraviolette (UV), visible et proche infrarouge, entre 300 nm et 1,5 µm

de longueur d'onde. Les niveaux vibrationnels, qui nous intéressent principalement, sont excités par des sources émettant dans le moyen infrarouge (MIR), entre 1,5 et 25 µm. Pour finir, les niveaux d'énergie rotationnels sont excités par des sources émettant dans le lointain infrarouge (LIR), au-delà de 25 µm.

En spectroscopie photoacoustique pour la détection de gaz et en travaillant dans le MIR, on souhaite mettre en vibration les molécules de gaz. Il est donc nécessaire d'apporter l'énergie nécessaire pour exciter les transitions vibrationnelles des molécules. En plus de l'excitation vibrationnelle, on observe aussi des rotations s'effectuant en même temps. On appelle ce type de transition des transitions ro-vibrationnelles. Une source émettant dans le MIR est donc utilisée afin de mettre en rotation et en vibration les molécules de gaz pour générer le phénomène photoacoustique. Rappelons que le phénomène photoacoustique est possible en utilisant d'autres longueurs d'onde, et donc que d'autres transitions seraient alors excitées pour générer l'onde acoustique.

2.2.2. Equation cinétique

Dans le Chapitre 1, nous avons vu qu'une fois excitée, la molécule de gaz possède plusieurs moyens de retrouver son état fondamental : avoir une désexcitation radiative ; subir une réaction photochimique ; transférer son énergie à une molécule non-excitée ou créer un échauffement localisé par collision avec les molécules du gaz porteur. Lors de la désexcitation, le moyen privilégié par les molécules est l'échauffement localisé. Les effets d'absorption et de relaxation des molécules peuvent être étudiés en travaillant sur les équations cinétiques. Cette analyse est décrite dans les travaux de Kreuzer [86,87] et est reprise dans les paragraphes ci-après.

Le système considéré est composé de deux niveaux : un niveau fondamental et un niveau excité. Plusieurs hypothèses sont considérées ici : la source lumineuse est uniforme sur la totalité de la chambre, les molécules retrouvent leur état fondamental par collisions et en émettant des radiations et il n'y a pas d'excitation par collisions. L'équation cinétique de la densité de molécules à l'état excité N_2 s'écrit :

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2\left(\frac{\mathcal{I}}{h\nu}\sigma + \tau^{-1}\right) + (N - N_2)\frac{\mathcal{I}}{h\nu}\sigma \qquad (2.1)$$

avec $\mathcal{I}$ l'intensité du faisceau laser, σ la section efficace des molécules, τ le temps de relaxation et N la densité totale de molécule. Dans le MIR, le temps de relaxation radiative est beaucoup plus long que le temps de relaxation collisionnelle. Ce phénomène peut donc être négligé [45]. La densité de chaleur générée est donnée par :

$$H(t) = \frac{h\nu N_2}{\tau} \tag{2.2}$$

2.2.3. Relaxation moléculaire

Afin d'assurer la génération d'une onde acoustique modulée détectable par un microphone, il est nécessaire d'utiliser une fréquence de modulation faible. En effet, le temps nécessaire à la relaxation des molécules de gaz que l'on souhaite étudier τ_{relax} est un élément très important que l'on compare à la période de modulation τ_{mod}. Si τ_{mod} est très grand devant τ_{relax}, les molécules de gaz possèdent assez de temps en une période pour être excitées puis pour revenir à leur état fondamental après quelques collisions avec les molécules du gaz porteur.

Le Tableau 2.1 répertorie quelques temps de relaxation de molécules d'intérêt atmosphérique.

Tableau 2.1 – Temps de relaxation de quelques molécules dans un mélange d'azote.

Molécule d'intérêt / molécule inerte	Temps de relaxation (µs)	Référence
CO_2 / N_2	11	[88]
N_2O / N_2	1,7	[88]
NH_3 / N_2	0,1	[89]
NO / N_2	30	[90]

De multiples cellules photoacoustiques exploitant le caractère résonant du premier mode longitudinal ont été développées. Ces modes sont observés pour des fréquences de modulation comprises entre 1 kHz et 4 kHz [91–93]. Dans ce cas, le temps de modulation est compris entre 0,25 ms et 1 ms et est donc bien supérieur au temps de relaxation des molécules. Il n'y a pas de problème de relaxation et le signal photoacoustique peut être généré sans contrainte. En revanche, lorsque l'on travaille avec des résonateurs ayant une fréquence de résonance autour des 30 kHz, le temps de modulation est de l'ordre de 30 µs. τ_{mod} et τ_{relax} sont du même ordre de grandeur. La relaxation des molécules peut ne pas se produire complètement et de ce fait la génération de l'onde acoustique n'est pas parfaite [94]. Nous faisons face ici à une limite du phénomène photoacoustique : il est essentiel que la condition $\tau_{mod} \gg \tau_{relax}$ soit au mieux respectée afin de maximiser la création de signal photoacoustique.

2.2.4. Loi de Beer-Lambert et coefficient d'absorption

Le moyen de relaxation préférentiel des molécules de gaz est la création de chaleur. On peut donc faire l'hypothèse que l'absorption de la source d'excitation par le gaz est traduite en totalité en onde thermique [58]. Le faisceau laser traversant la cellule photoacoustique subit une absorption exponentielle. La relation entre l'intensité transmise et l'intensité incidente est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\sigma, L) = I_0(\sigma) e^{-L\alpha(\sigma,p,T)} \tag{2.3}$$

où σ est le nombre d'onde (en cm^{-1}), $I_0(\sigma)$ est l'intensité incidente de l'onde lumineuse, L la longueur d'interaction entre l'onde lumineuse et le gaz et $\alpha(\sigma, p, T)$ est le coefficient d'absorption. La puissance absorbée dans la cellule s'écrit donc :

$$I_{abs} = I_0(1 - e^{-L\alpha}) \tag{2.4}$$

Dans le modèle acoustique, il faut prendre en compte l'absorption du gaz en incorporant cette équation dans le terme source de chaleur.

2.2.4.1. Coefficient d'absorption

Il est possible de définir l'expression du coefficient d'absorption comme le produit du nombre de molécules absorbantes par unité de volume, noté n', avec le coefficient d'absorption au nombre d'onde, noté K_σ (en $1/(molécule.cm^{-2})$).

$$\alpha(\sigma, p, T) = n'(p, T)\, K_\sigma(\sigma, p, T) \tag{2.5}$$

La densité n' peut également être exprimée de la manière suivante :

$$n'(p, T) = c\, \mathcal{N}(p, T) \tag{2.6}$$

avec c la proportion de molécules absorbantes dans le mélange de gaz et $\mathcal{N}$ le nombre total de molécules par unité de volume découlant de la loi de Mariotte, qui s'écrit :

$$\mathcal{N}(p, T) = \mathcal{N}_L \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} \tag{2.7}$$

$\mathcal{N}_L$ correspond à la constante de Loschmidt, qui découle de la loi des gaz parfaits $pV = Nk_BT$ où p est la pression, V est le volume du gaz, k_B est la constante de Boltzmann, N le nombre de molécules et T la température du gaz. $\mathcal{N}_L$ peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mathcal{N}_L = \frac{N}{V} = \frac{p_{ref}}{k_B T_{ref}} \tag{2.8}$$

et a pour valeur $\mathcal{N}_L = 2{,}69.10^{19}\, molécules.cm^{-3}$ pour $p_{ref} = 1013{,}15\, mbar$ et $T_{ref} = 293{,}15\, K$, correspondant à la pression et à la température de référence.

K_σ est quant à lui défini comme le produit de l'intensité de raie $S_{\eta\eta'}(T)$ (en $cm^{-1}/(molécule.cm^{-2})$) et du profil de raie g_r (en $1/cm^{-1}$).

$$K_\sigma(\sigma, p, T) = S_{\eta\eta'}(T)\, g_r(\sigma, p, T) \tag{2.9}$$

On peut alors remplacer K_σ et n' dans l'équation du coefficient d'absorption (2.5) :

$$\alpha(p, T, \sigma) = n'\, K_\sigma = c\, \mathcal{N}\, S_{\eta\eta'}\, g_r \tag{2.10}$$

$$\alpha(p, T, \sigma) = c\, \mathcal{N}_L\, \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T}\, S_{\eta\eta'}\, g_r \tag{2.11}$$

A partir de cette expression du coefficient d'absorption, on peut déduire que l'absorption dépend de la quantité de molécules absorbantes, de la pression et de la température ainsi que l'intensité de raie et de son profil. Afin de déterminer de manière rigoureuse la valeur du coefficient d'absorption, il est nécessaire de connaitre $S_{\eta\eta'}$ et g_r, qui sont des grandeurs définies à partir de paramètres de la base de données spectrométrique HITRAN.

2.2.4.2. Base de données HITRAN

Il existe un certain nombre de bases de données permettant de modéliser, à partir de paramètres, les spectres de molécules. L'une des plus connue est la base de données du NIST, qui est surtout utilisée en astrophysique. Elle répertorie plus d'une centaine d'espèces, pour la plupart directement issues de la table périodique des éléments. Les laboratoire de recherche de *Air force Cambridge Research Lab.* dans le Massachussetts développèrent en 1973 une base de données répertoriant les raies d'absorption de molécules d'intérêt atmosphérique [95]. Cette base de données a évolué au fil des années jusqu'à devenir la base HITRAN, reprise à l'Université d'Harvard en 1986 [96]. La version 2012 de la base HITRAN [97] répertorie 47 molécules sur une gamme de longueurs d'onde couvrant le visible jusqu'au lointain infrarouge.

L'intensité de raie $S_{\eta\eta'}$ introduite dans la sous-partie précédente s'écrit de la manière suivante pour le cas d'un système à deux niveaux d'énergie η et η' :

$$S_{\eta\eta'}(T) = \frac{g_{\eta'}}{Q(T)} \frac{A_{\eta'\eta}}{8\pi c_0 \sigma_{\eta\eta'}^2}\, e^{\frac{-c_2 E_\eta}{T}} \left(1 - e^{\frac{-c_2 \sigma_{\eta\eta'}}{T}}\right) \tag{2.12}$$

où $g_{\eta'}$ est la dégénérescence du niveau excité η', $Q(T)$ la fonction de partition, c_0 la célérité de la lumière, $A_{\eta'\eta}$ le coefficient d'Einstein de l'émission spontanée (en s^{-1}), $\sigma_{\eta\eta'}$ la fréquence centrale de la transition (en cm^{-1}) et $c_2 = hc_0/k_B$ la seconde constante de radiation (égale à $1{,}44\ cm.K$) et E_η le niveau d'énergie initial. Si l'on définit une intensité de raie $S_{\eta\eta'}(T_0)$ à une température de référence T_0 = 296 K et en effectuant le rapport entre ces deux intensités, on peut écrire l'intensité de raie indépendamment de certaines variables :

$$S_{\eta\eta'}(T) = S_{\eta\eta'}(T_0)\ \frac{Q(T_0)}{Q(T)}\ \frac{e^{\frac{-c_2 E_\eta}{T}}}{e^{\frac{-c_2 E_\eta}{T_0}}}\ \frac{\left(1 - e^{\frac{-c_2\sigma_{\eta\eta'}}{T}}\right)}{\left(1 - e^{\frac{-c_2\sigma_{\eta\eta'}}{T_0}}\right)} \tag{2.13}$$

Le profil de raie d'absorption dépend de la pression à laquelle nous travaillons. Si l'on travaille à une pression de quelques millibars, l'élargissement Doppler est prépondérant. Le profil de raie est gaussien. Aux pressions comprises entre les basses pressions et la pression atmosphérique, les raies possèdent un profil dit de Voigt qui est une convolution d'une distribution gaussienne et d'une distribution lorentzienne. A la pression atmosphérique, le profil de raie $g_r(\sigma, p, T)$ est défini comme une fonction de Lorentz, dénommée $g_L(\sigma, p, T)$, de la manière suivante :

$$g_L(\sigma, p, T) = \frac{1}{\pi}\ \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_L^2 + (\sigma_0 - \sigma - \delta_L)^2} \tag{2.14}$$

avec δ_L le déplacement spectral de la raie (en cm^{-1}), sous l'effet de la pression, s'ajoutant à la demi-largeur à mi-hauteur de l'élargissement de Lorentz définie par l'équation suivante :

$$\Delta\nu_L = p\ \gamma_L(T_0)\ \left(\frac{T_0}{T}\right)^n \tag{2.15}$$

n est un coefficient dépendant de la température et γ_L est le coefficient d'élargissement de la molécule (en $atm^{-1}.cm^{-1}$) s'écrivant de la manière suivante :

$$\gamma_L(T_0) = \ \gamma_{self}\ (T_0)\ c + \gamma_{air}\ (T_0)\ (1 - c) \tag{2.16}$$

où γ_{self} est le coefficient d'auto-élargissement de la molécule et γ_{air} est le coefficient d'élargissement par l'air (en $atm^{-1}.cm^{-1}$). c est la proportion de molécules absorbantes.

Remplaçons le profil de raie de Lorentz par son expression dans l'équation (2.11), on obtient alors l'équation suivante :

$$\alpha(p, T, \sigma) = c\ \mathcal{N}_L\ \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T}\ S'_{\eta\eta}\ \frac{1}{\pi}\ \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_L^2 + (\sigma_0 - \sigma - \delta_L)^2} \tag{2.17}$$

$$\alpha(p, T, \sigma)$$

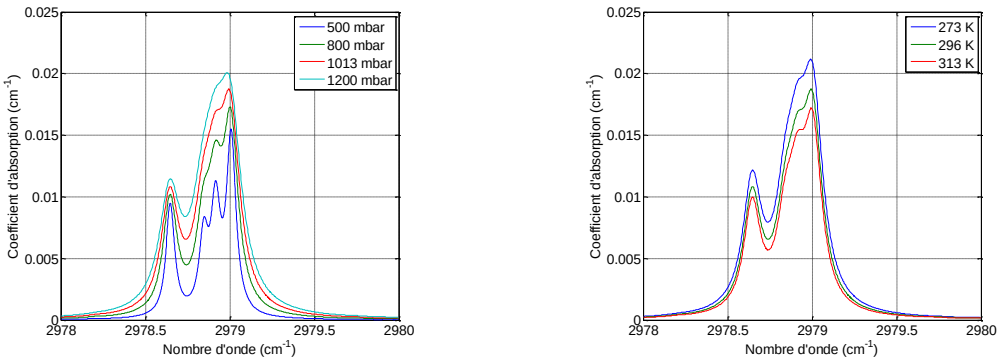
$$= c\ \mathcal{N}_L\ \frac{p}{p_0}\frac{T_0}{T}\ S_{\eta\eta'}\ \frac{1}{\pi}\ \frac{p\ \left(\gamma_{self}(T_0)\ c + \gamma_{air}(T_0)\ (1 - c)\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)^n}{\left(p\ \left(\gamma_{self}(T_0)\ c + \gamma_{air}(T_0)\ (1 - c)\right)\left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right)^2 + (\sigma_0 - \sigma - \delta_L)^2} \tag{2.18}$$

L'équation (2.18) correspond à l'expression du coefficient d'absorption et l'on peut remarquer qu'il dépend de la pression p, de la température T, de la proportion de molécules absorbantes c ainsi que des paramètres propres à la raie d'absorption étudiée disponible dans la base de données HITRAN.

2.2.4.3. Effet de la pression et de la température sur l'absorption

Les conditions de pression et de température du milieu dans lequel fonctionne une cellule photoacoustique varient, que l'on travaille dans des locaux d'un bureau pour la détection de NO ou à l'extérieur pour la détection de CO_2. Si le gaz dans la cellule photoacoustique est utilisé dans les mêmes conditions, il est probable que le capteur ne soit pas utilisé de manière optimale. Pour une fiabilité de mesure, il est nécessaire de connaitre l'influence de la pression et la température du gaz présent dans la cellule photoacoustique sur l'absorption dudit gaz et donc sur le signal photoacoustique. De cette manière, il sera possible de connaitre les gammes de pression et de température adéquates pour un fonctionnement idéal de la cellule. L'équation du coefficient d'absorption (2.18) est utilisée dans la suite de cette section pour évaluer l'influence de la pression et de la température.

Les Figure 2.3 (a) et (b) présentent respectivement l'influence de la pression du gaz à $T_0 = 296\,K$ sur le coefficient d'absorption et l'influence de la température à la pression de $p_0 = 1013{,}25\,mbar$ autour du nombre d'onde 2979 cm^{-1} pour le méthane.



(a) (b)

Figure 2.3 – Influence de la pression (a) et de la température (b) sur le coefficient d'absorption.

La Figure 2.3 (a) nous permet d'observer que le coefficient d'absorption diminue lorsque la pression diminue. De plus, on peut noter un amincissement des différentes raies présentes dans l'intervalle d'étude. Cela permet d'obtenir une meilleure sélectivité des raies lorsque l'on travaille à une pression faible. En dernier lieu, on constate un léger décalage du nombre d'onde des raies d'absorption en fonction de la pression. Le décalage augmente quand la pression augmente. D'après le graphique de la Figure 2.3 (b), lorsque l'on augmente la température, le coefficient d'absorption pour ces transitions du gaz diminue. En outre, on remarque que la largeur des raies reste quasi-constante. Dans les conditions d'utilisation du dispositif, c'est-à-dire à pression atmosphérique, la température influe seulement sur l'amplitude des raies d'absorption et non sur leur profil. Pour travailler dans les meilleures conditions, il faut travailler à basse pression afin de séparer les raies d'absorption et donc de sélectionner au mieux celle qui nous intéresse sans subir d'interférences par les raies voisines.

Cependant, rappelons qu'à basse pression, le profil de la raie est majoritairement lié à l'effet Doppler, lui-même lié à la vitesse moyenne des molécules, donc à la température (variation en $\sqrt{T}$). La diminution de la température et de la pression permettent donc d'être plus sélectif dans le choix de la raie d'absorption, tout en conservant une valeur approximativement constante du coefficient d'absorption.

2.3. Acoustique

Les équations régissant l'acoustique sont connues depuis de nombreuses décennies [18,87]. Le point de départ est l'établissement des équations de la mécanique des fluides : les équations de Navier-Stokes. A partir de ces dernières, en faisant les hypothèses appropriées, il est possible de remonter à l'équation centrale de l'acoustique, l'équation d'Helmholtz. Cette équation néglige les effets de pertes visqueuses et thermiques en surface et en volume. Il est possible de corriger cela en appliquant des facteurs de qualité ou en travaillant sur les conditions aux limites.

2.3.1. Les équations de Navier-Stokes

Les équations de Navier-Stokes sont les équations qui régissent la mécanique des fluides. Dans le domaine de l'acoustique, ce sont ces mêmes équations qui permettent de connaitre le comportement d'une onde en termes de déplacement, de pression et de température. La première de ces équations correspond à l'équation de conservation de la masse, ou équation de continuité, qui s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.(\rho \boldsymbol{u}) = 0 \qquad (2.19)$$

Cette équation dépend de la vitesse du gaz $\boldsymbol{u}$ et de la masse volumique du gaz ρ.

La deuxième équation traduit la conservation de la quantité de mouvement. Cette équation différentielle tient compte de la dissipation visqueuse dans le gaz et s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{\partial \rho \boldsymbol{u}}{\partial t} + \rho(\boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u}) = -\boldsymbol{\nabla}p + \rho \boldsymbol{g} + \boldsymbol{\nabla}.\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}} \qquad (2.20)$$

avec ρ, p, $\boldsymbol{g}$ et $\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}$ qui sont respectivement la masse volumique, la pression, l'accélération de pesanteur s'exerçant sur le fluide et le tenseur de contraintes visqueuses.

$\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}$ a pour expression $\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}} = \mu[(\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{u}) + (\boldsymbol{\nabla}\times\boldsymbol{u})^T] + \eta(\boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{u})\bar{\bar{\boldsymbol{I}}}$, où μ, η et $\bar{\bar{\boldsymbol{I}}}$ sont respectivement la viscosité dynamique, la viscosité élongationnelle du fluide et le tenseur identité.

La dernière équation complétant la formulation des équations de Navier-Stokes est la loi de conservation de l'énergie. Cette équation tient compte de la conduction thermique du gaz et fait apparaitre le terme source de chaleur Q_e qui est à l'origine de la création du phénomène photoacoustique. L'expression de cette équation est la suivante :

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.[(\rho e + p)\boldsymbol{u}] = \rho \boldsymbol{g}.\boldsymbol{u} + \boldsymbol{\nabla}.(\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}.\boldsymbol{u}) + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{q} + Q_e \qquad (2.21)$$

On retrouve dans cette équation le flux de chaleur dû à la conduction thermique $\boldsymbol{q} = -\kappa\, \boldsymbol{\nabla} T$ avec κ la conductivité thermique du gaz.

Les trois équations (2.19), (2.20) et (2.21) constituent un système non-linéaire couplé. Elles peuvent être utilisées telles quelles mais la résolution n'est pas aisée. Des logiciels utilisant par exemple la méthode des éléments finis permettent de traiter des problèmes régis par les équations de Navier-Stokes. Cependant, dans le cadre de l'étude des phénomènes acoustiques, il est possible de travailler avec une version linéarisée, dont la résolution est plus aisée. Ces équations complètes tiennent compte de pertes dues à la conduction thermique qui s'effectue entre le gaz et les parois du domaine ainsi qu'aux effets de viscosités dans le volume et à proximité des parois [45,98]. La Figure 2.4 met en image les effets de la conduction thermique et de la viscosité sur la propagation des ondes de température et de vitesse du gaz dans le volume (a) et à proximité des parois, dans les couches limites (b).

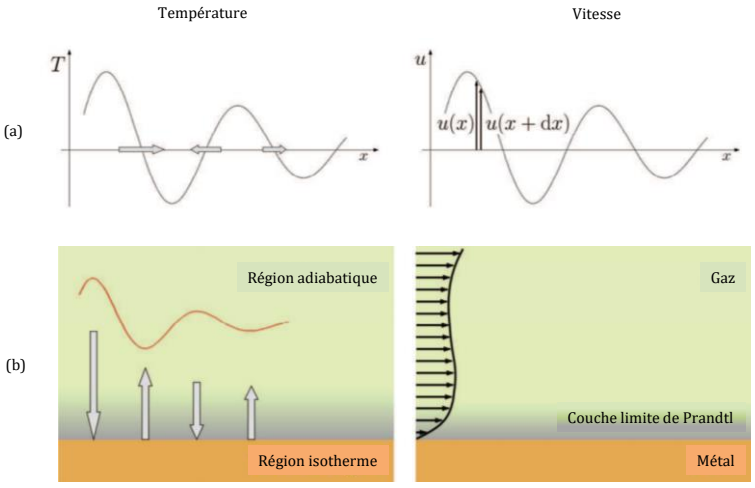


Figure 2.4 – Représentation de l'onde de température et de vitesse dans le volume (a) et près des couches limites (b) (source Baumann et al. [81]).

Dans le volume de la cellule (cf. Figure 2.4 (a)), les molécules se relaxent par collision avec le gaz porteur. L'onde de température générée par les collisions se déplace des régions les plus chaudes vers les plus froides. Cela a pour effet de diminuer l'amplitude de l'onde de température dans le volume (gauche). Concernant la vitesse du fluide, celle-ci est différente en tout point dans le fluide, la viscosité génère donc une contrainte sur le fluide ce qui diminue légèrement la vitesse (droite). Près des parois, dans les couches limites (cf. Figure 2.4 (b)), la

différence de conduction thermique entre la paroi et le gaz induit un gradient de température, l'onde de température diminue en amplitude jusqu'à attendre une valeur constante correspondant à celle de la paroi (gauche). La viscosité, quant à elle, prend une part importante et diminue fortement la vitesse du fluide à l'intérieur de la couche limite de Prandtl jusqu'à la rendre nulle à la surface de la paroi (droite).

2.3.2. Les équations de Navier-Stokes linéarisées

En acoustique, plusieurs hypothèses permettent de simplifier les équations de Navier-Stokes, présentées dans le paragraphe précédent. La première est que l'on suppose de petites variations de la pression, température, vitesse et masse volumique du gaz. Le Tableau 2.2 explicite cette hypothèse. Les variables avec l'indice 0 sont les valeurs moyennes des grandeurs et les variables tildes représentent les petites variations autour des valeurs moyennes de la grandeur considérée (composante d'ordre 1).

Tableau 2.2 – Expression des variables pour de petites variations.

Variable	Unité	Expression
Pression	$kg.m.s^{-2}$	$p = p_0 + \tilde{p}$
Température	K	$T = T_0 + \tilde{T}$
Vitesse	$m.s^{-1}$	$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{u_0} + \tilde{\boldsymbol{u}}$
Masse volumique	$kg.m^{-3}$	$\rho = \rho_0 + \tilde{\rho}$

La vitesse moyenne du gaz est considérée comme nulle. On a alors $\boldsymbol{u_0} = \boldsymbol{0}$. De plus, si on suppose le gaz parfait, on peut donc écrire l'équation:

$$p = R_M \rho T \tag{2.22}$$

où R_M désigne la constante spécifique du gaz (constante des gaz parfaits R divisée par la masse molaire M du gaz).

Modéliser numériquement le comportement d'un fluide en prenant en compte les effets visqueux et thermiques en surface et en volume revient à travailler avec les équations de Navier-Stokes linéarisées (ou FLNS pour *full linearized Navier-Stokes*). Ces équations sont écrites ci-après de manière harmonique (en supposant que l'on travaille avec des petites variations sinusoïdales de la source de chaleur) et elles tiennent seulement compte que des variables au premier ordre :

$$i\omega\tilde{\rho} + \nabla.\tilde{\boldsymbol{u}} = 0 \tag{2.23}$$

$$i\omega\rho_0\tilde{\boldsymbol{u}} = -\nabla\tilde{p} + \nabla.\left(\mu(\nabla\tilde{\boldsymbol{u}} + \nabla\tilde{\boldsymbol{u}}^T) + (\eta - 2\mu/3)(\nabla.\tilde{\boldsymbol{u}})\bar{\bar{\boldsymbol{I}}}\right) \tag{2.24}$$

$$i\omega\rho_0 C_p \tilde{T} = -\nabla.\left(-\kappa\nabla\tilde{T}\right) + i\omega\tilde{p} + Q_e \tag{2.25}$$

En couplant ces trois équations dans un logiciel résolvant numériquement les équations aux dérivées partielles (EDP), il est possible de déterminer le comportement d'une cellule photoacoustique en calculant les champs de pression, de vitesse et de température.

Le système d'équation doit être pourvu de conditions aux limites qui décrivent les phénomènes présents aux bornes du domaine d'étude. On suppose que les parois du domaine sont isothermes du fait que la conductivité thermique du matériau qui forme les parois est très supérieure à celle du gaz dans la cellule. On suppose également que ces parois sont parfaitement rigides. De ce fait, cela se traduit en équation par :

$$\boldsymbol{u} = \mathbf{0} \tag{2.26}$$

$$T_{paroi} = cste \tag{2.27}$$

$$\frac{\partial p}{\partial n} = 0 \tag{2.28}$$

2.3.3. L'équation d'Helmholtz

La formulation FLNS est une formulation complète tenant compte des pertes. Ces pertes surfaciques et volumiques sont prépondérantes à une échelle proche du millimètre. Lorsque l'on travaille à une échelle plus importante comme dans le cas des cellules photoacoustiques macroscopiques, il est possible de négliger les effets visqueux et thermiques. De ce fait, les acousticiens résolvent une équation plus simple : l'équation d'Helmholtz. Plusieurs hypothèses sont également utilisées. On suppose que les processus dans la cellule sont adiabatiques, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur, la conduction thermique est alors négligée. L'équation de conservation de l'énergie devient alors inutile. La viscosité est également négligée, ce qui simplifie l'équation de conservation de la quantité de mouvement.

En linéarisant les équations de conservation de la masse (2.23) et de conservation de la quantité de mouvement (2.24) on obtient le système suivant en régime temporel :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\tilde{\rho}}{\partial t} + \rho_0 \boldsymbol{\nabla}.\tilde{\boldsymbol{u}} = 0 \\ \boldsymbol{\nabla}\tilde{p} = -\rho_0 \dfrac{\partial\tilde{\boldsymbol{u}}}{\partial t} \end{cases} \tag{2.29}$$

En dérivant la première équation par t et la seconde par x, on obtient :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2\tilde{\rho}}{\partial t^2} + \rho_0 \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(\boldsymbol{\nabla}.\tilde{\boldsymbol{u}}) = 0 \\ \Delta\tilde{p} = -\rho_0 \dfrac{\partial}{\partial t}(\boldsymbol{\nabla}.\tilde{\boldsymbol{u}}) \end{cases} \tag{2.30}$$

Le fait que la pression du gaz subit de petites variations a pour conséquence de modifier légèrement sa densité $\tilde{\rho} \approx \gamma \rho_0 \kappa_T \tilde{p}$, avec κ_T la compressibilité isotherme pour un corps restant à température T constante (en Pa^{-1}). On obtient alors le système suivant :

$$\begin{cases} \gamma \rho_0 \kappa_T \dfrac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial t^2} = -\rho_0 \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{t}} (\boldsymbol{\nabla}. \tilde{\boldsymbol{u}}) \\ \Delta \tilde{p} = -\rho_0 \dfrac{\partial}{\partial t} (\boldsymbol{\nabla}. \tilde{\boldsymbol{u}}) \end{cases} \tag{2.31}$$

Maintenant, soustrayons les deux équations du système (2.31) :

$$\Delta \tilde{p} = \gamma \rho_0 \kappa_T \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial t^2} \tag{2.32}$$

Cela nous permet d'écrire l'équation d'onde :

$$\Delta \tilde{p} = \frac{1}{c_{gaz}^2} \frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial t^2} \tag{2.33}$$

Avec $c_{gaz} = \sqrt{1/\gamma \rho_0 \kappa_T}$ la vitesse de l'onde acoustique.

Nous nous intéressons, comme précédemment, à la formulation harmonique de l'équation d'Helmholtz. La solution est du type :

$$\tilde{p}'(x, y, z, t) = \tilde{p}(x, y, z) e^{i\omega t} \tag{2.34}$$

où ω est la pulsation de l'onde. On peut injecter cette expression de solution dans l'équation d'onde :

$$\Delta \tilde{p} e^{i\omega t} = \frac{1}{c_{gaz}^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \left(\tilde{p} e^{i\omega t} \right) \tag{2.35}$$

$$\Delta \tilde{p} = -\frac{\omega^2}{c_{gaz}^2} \tilde{p} \tag{2.36}$$

$$\Delta \tilde{p} + k^2 \tilde{p} = 0 \tag{2.37}$$

On trouve alors l'équation locale qui régit l'acoustique : l'équation d'Helmholtz, où $k = \omega / c_{gaz}$ est le nombre d'onde angulaire. La formule de l'équation d'Helmholtz utilisée en photoacoustique est une équation inhomogène, qui contient le terme source de chaleur. En résolution harmonique, cette équation s'écrit de la manière suivante [81] :

$$\Delta p(\boldsymbol{r}, \omega) + k^2 p(\boldsymbol{r}, \omega) = i\omega \frac{\gamma - 1}{c_{gaz}^2} \mathcal{H}(\boldsymbol{r}, \omega) \tag{2.38}$$

où $\mathcal{H}(\boldsymbol{r}, \omega)$ est la transformée de Fourier de la densité de puissance $H(\boldsymbol{r}, t)$ et peut s'écrire $\mathcal{H}(\boldsymbol{r}, \omega) = \alpha \mathcal{I}(\boldsymbol{r}, \omega)$ avec $\mathcal{I}(\boldsymbol{r}, \omega)$ la transformée de Fourrier de l'intensité incidente qui vient exciter le gaz présent dans la cellule et α le coefficient d'absorption du gaz.

2.3.4. Effets de pertes dans le volume et en surface

Pour établir l'équation d'Helmholtz, plusieurs hypothèses ont été posées, dont celles qui consistent à négliger les effets visqueux et thermiques en surface et en volume. Or si l'on ne prend pas en compte ces effets, le système est parfait et le facteur de qualité serait donc infini. Il existe différentes manières de prendre en compte les effets de pertes. Deux d'entre elles ont été analysées dans le cadre de cette thèse. La première consiste en l'utilisation de facteurs de qualité prenant en compte des pertes volumiques et surfaciques. La seconde méthode consiste à prendre en compte pertes volumiques et une partie des pertes surfaciques en adaptant les conditions aux limites.

2.3.4.1. Pertes volumiques et surfaciques par facteurs de qualité

La résolution de l'équation d'Helmholtz permet de connaitre aisément les modes propres de pression dans la cellule photoacoustique. Il convient de corriger le fait qu'il existe des pertes. La suite de ce paragraphe est tiré des travaux de Kreuzer [87], qui sont résumés ici. Des équipes de recherches ont travaillé sur cette méthode car elle est simple à mettre en place dans des logiciel utilisant la FEM [63,81,99,100].

Tout d'abord, on présume que la paroi est rigide, ce qui se traduit par une condition de Neumann homogène pour le gradient de pression :

$$\frac{\partial p}{\partial n} = 0 \tag{2.39}$$

La solution de l'équation d'onde inhomogène est connue pour être la somme des modes acoustiques de la cellule photoacoustique :

$$p(\boldsymbol{r}, \omega) = \sum_j A_j(\omega) p_j(\boldsymbol{r}) \tag{2.40}$$

$p_j(\boldsymbol{r})$ représente les modes acoustiques associés aux fréquences propres $\omega_j = c_{gaz} k_j$ obtenus en résolvant l'équation d'Helmholtz homogène suivante, en tenant compte de la condition aux limites sur les parois :

$$\Delta p(\boldsymbol{r}, \omega) + k^2 p(\boldsymbol{r}, \omega) = 0 \tag{2.41}$$

Afin de pouvoir faire la somme des modes propres de la cellule, et ainsi connaitre le champ de pression, on normalise les modes avec l'équation ci-dessous :

$$\int_{V_C} p_j^* . p_j dV = V_C \delta_{ij} \tag{2.42}$$

avec V_C le volume de la cellule photoacoustique et p_j^* le conjugué complexe des modes p_j.

L'amplitude du signal photoacoustique $A_j(\omega)$ de l'équation (2.40) est quant à elle déterminée par :

$$A_j(\omega) = i\frac{\mathcal{A}_j\omega}{\omega^2 - \omega_j^2} \tag{2.43}$$

avec l'amplitude d'excitation

$$\mathcal{A}_j = \frac{\alpha(\gamma-1)}{V_C}\int_{V_C} p_j^*.\mathcal{I}\, dV \tag{2.44}$$

On peut introduire les effets visqueux et thermiques par le biais de facteurs de qualité Q_j dans l'équation de l'amplitude du signal photoacoustique (2.43). Son expression devient alors :

$$A_j(\omega) = i\frac{\mathcal{A}_j\omega}{\omega^2 - \omega_j^2 + \frac{i\omega\omega_j}{Q_j}} \tag{2.45}$$

Le facteur de qualité Q_j rassemble l'ensemble des facteurs de qualité Q_j^i associés chacun à un type de perte particulier :

$$\frac{1}{Q_j} = \sum_i \frac{1}{Q_j^i} \tag{2.46}$$

Les natures de ces pertes sont volumiques et surfaciques. Les longueurs caractéristiques de ces phénomènes visqueux et thermiques en volume sont définies respectivement par les longueurs

$$l_\mu = \frac{4}{3}\frac{\mu}{\rho c_{gaz}} \tag{2.47}$$

et

$$l_\kappa = \frac{\kappa}{\rho C_p c_{gaz}} \tag{2.48}$$

Pour la majorité des fluides, ces longueurs sont petites. Plus la distance à laquelle l'onde de pression se propage est grande, plus les pertes volumiques seront importantes.

Les pertes volumiques, visqueuses et thermiques, peuvent être décrites par le facteur de qualité des pertes de Stokes-Kirchhoff :

$$\frac{1}{Q_j^V} = \frac{\omega_j}{c_{gaz}}\left(l_\mu + (\gamma-1)l_\kappa\right) \tag{2.49}$$

Cependant, en spectroscopie photoacoustique, la majorité des pertes se situe près des parois de la cellule dans les couches limites. Les expressions des épaisseurs des couches limites visqueuses et thermiques sont rappelées ci-dessous :

$$d_\mu = \sqrt{\frac{2\mu}{\rho\omega}}$$

et

$$d_\kappa = \sqrt{\frac{2\kappa}{\rho C_p \omega}}$$

Les expressions des facteurs de qualité associés à ces pertes surfaciques visqueuses et thermiques sont

$$\frac{1}{Q_j^{S_\mu}} = \frac{1}{2}\left(\frac{c_{gaz}}{\omega}\right)^2 \frac{d_\mu}{V_C}\int_{S_C} \left|\boldsymbol{\nabla_t} p_j\right|^2 dS \tag{2.50}$$

et

$$\frac{1}{Q_j^{S_\kappa}} = \frac{1}{2}(\gamma - 1)\frac{d_\kappa}{V_C}\int_{S_C} \left|p_j\right|^2 dS \tag{2.51}$$

avec $\boldsymbol{\nabla_t} p_j$ la composante tangentielle aux parois de la cellule du gradient de pression. Après l'obtention des modes propres et le calcul des facteurs de qualité et donc de l'amplitude $A_j(\omega)$, il est possible de connaitre le comportement de la cellule photoacoustique étudiée à l'aide de l'équation (2.40) en traçant la réponse fréquentielle de la cellule.

2.3.4.2. Prise en compte des pertes surfaciques par des conditions aux limites appropriées

Lars Duggen, du *Mads Clausen Institute* au Danemark, a utilisé et amélioré une formulation de l'équation d'Helmholtz qui prend en compte les pertes volumiques et surfaciques. Ces dernières peuvent être modélisées en travaillant sur les conditions aux limites des parois de la cellule photoacoustique. Il existe des conditions aux limites adaptées aux surfaces planes et Duggen a étendu cette formulation aux parois cylindriques par l'utilisation de la condition de Robin. Les équations qui suivent sont issues de la référence [82] et sont applicables à des surfaces planes.

A l'aide des équations de Navier-Stokes et en utilisant la relation thermodynamique définissant l'entropie, il est possible de déterminer les champs de pression et de température :

$$\Delta\tilde{p} = \frac{\gamma}{c_{gaz}^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - l'_\mu c_{gaz}\frac{\partial}{\partial t}\nabla^2\right)\left(\tilde{p} - \alpha\tilde{T}\right) \tag{2.52}$$

$$l_\kappa c \nabla^2 \tilde{T} = \frac{\partial}{\partial t}\left(\tilde{T} - \frac{\gamma - 1}{\alpha'\gamma}\tilde{p}\right) - \frac{Q_e}{\rho_0 C_p} \tag{2.53}$$

avec $l'_\mu = \frac{\left(\eta + \frac{4}{3}\mu\right)}{\rho_0 c_{gaz}}$ et $l_\kappa = \frac{\kappa}{\rho_0 C_p c}$ les longueurs caractéristiques visqueuse et thermique décrivant les effets de pertes dans le volume de la cellule.

En combinant les équations (2.52) et (2.53), on peut obtenir une seule équation différentielle pour la pression, correspondant à l'équation d'Helmholtz inhomogène en régime harmonique :

$$\begin{aligned} \Delta p + k^2 p &= -i\omega \frac{\alpha \gamma Q_e}{C_p c_{gaz}^2} \\ k^2 &= \frac{\omega^2}{c_{gaz}^2}\left(1 - \frac{i\omega}{c_{gaz}} l'_\mu - i(\gamma - 1)\frac{\omega}{c_{gaz}} l_\kappa\right) \end{aligned} \tag{2.54}$$

Les conditions aux limites explicitées dans la référence [101] de Roger D. Kamm sont dérivées pour ne tenir compte que du mode de propagation de l'onde de pression aux abords des surfaces. La condition aux limites suivante sur le gradient normal de pression s'applique en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial p_p}{\partial n} = -i\omega\,\rho\left\{\frac{1}{Z} + \frac{1-i}{\rho c_{gaz}}\left[(\gamma - 1)\sqrt{\frac{\omega l_\kappa}{2c_{gaz}}} + \left(\frac{k_t c_{gaz}}{\omega}\right)^2 \sqrt{\frac{\omega l'_\mu}{2c_{gaz}}}\right]\right\} p_p \tag{2.55}$$

avec $k_t = \omega / c_{gaz}$ et Z l'impédance acoustique du matériau constituant les parois. Si l'on tient compte de cette impédance, cela signifie que les parois ne sont pas parfaitement rigides comme dans les autres modèles. Si les parois sont considérées comme totalement rigides, le terme en $1/Z$ est négligé.

Les équations (2.54) et (2.55) sont une alternative pour prendre en compte les effets thermiques et visqueux en surface pour se rapprocher de la formulation complète FLNS.

2.4. Conclusion

La modélisation du phénomène photoacoustique se compose de la modélisation des phénomènes optiques, de l'interaction avec le gaz et de la génération d'onde acoustique. Du fait que l'on travaille avec une cellule DHR, il est possible d'utiliser toute sorte de distribution spatiale pour le faisceau laser, tant que l'énergie déposée dans la chambre est identique pour chaque distribution. La fréquence de modulation de la source laser étant faible, on suppose que la génération d'onde acoustique se fait instantanément et donc que le gaz possède un temps assez important pour se désexciter avant d'être ré-excité. La modélisation de l'onde acoustique peut s'effectuer suivant plusieurs formulations permettant de déterminer les champs de pression, de température et de vitesse du fluide dans une cellule photoacoustique

Ces champs peuvent être déterminés et calculés à partir des équations de la mécanique des fluides, équations de Navier-Stokes, qui tiennent compte entièrement des effets de pertes surfaciques et volumiques dues à la viscosité et à la conduction thermique. En effectuant des hypothèses, il est possible d'obtenir l'équation de l'acoustique : l'équation d'Helmholtz, qui ne

tient pas compte des phénomènes de pertes. Pour pallier ce manque, il est possible d'appliquer des corrections en calculant des facteurs de qualités ajoutant donc des pertes en surface et dans le volume. Une seconde méthode consiste à modifier les conditions aux limites du système pour faire apparaitre les effets de pertes en surface. Le Tableau 2.3 ci-après reprend les équations des modèles dont il a été question dans ce chapitre pour la résolution d'EDP dans le but de pouvoir prédire le comportement acoustique d'une cellule photoacoustique. Ces formulations ne sont pas les seules existantes et utilisées pour déterminer le champ de pression.

Tableau 2.3 – Tableau récapitulative des différents modèles analytiques utilisés dans ce travail pour effectuer des simulations numériques de cellules photoacoustiques.

Formulation	Equations	Avantages	Inconvénients
Formulation Navier-Stokes	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.(\rho \boldsymbol{u}) = 0$ $\frac{\partial \rho \boldsymbol{u}}{\partial t} + \rho(\boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla}\boldsymbol{u}) = -\boldsymbol{\nabla}p + \rho \boldsymbol{g} + \boldsymbol{\nabla}.\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}$ $\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla}.[(\rho e + p)\boldsymbol{u}] = \rho \boldsymbol{g}.\boldsymbol{u} + \boldsymbol{\nabla}.(\bar{\bar{\boldsymbol{\tau}}}.\boldsymbol{u}) + \boldsymbol{\nabla}.\boldsymbol{q} + Q_e$	Formulation complète	Implémentation difficile dans un logiciel de simulation
Formulation FLNS	$i\omega\tilde{\rho} + \nabla.\tilde{\boldsymbol{u}} = 0$ $i\omega\rho_0\tilde{\boldsymbol{u}} = -\nabla\tilde{p} + \nabla.\left(\mu(\nabla\tilde{\boldsymbol{u}} + \nabla\tilde{\boldsymbol{u}}^T) + (\eta - 2\mu/3)(\nabla.\tilde{\boldsymbol{u}})\bar{\bar{I}}\right)$ $i\omega\rho_0 C_p\tilde{T} = -\nabla.\left(-\kappa\nabla\tilde{T}\right) + i\omega\tilde{p} + Q_e$	Formulation complète limité au premier ordre tenant en compte toutes les pertes	Résolution complexe (nécessite de nombreuses ressources de calcul)
Résolution de l'équation d'Helmholtz sans pertes	$\Delta p(\boldsymbol{r},\omega) + k^2 p(\boldsymbol{r},\omega) = i\omega\frac{\gamma - 1}{c_{gaz}^2}\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\omega)$	Formulation simple permettant la détermination de la fréquence de résonance	Système supposé parfait sans pertes
Résolution de l'équation d'Helmholtz avec pertes volumiques et surfaciques par facteurs de qualité	$\Delta p(\boldsymbol{r},\omega) + k^2 p(\boldsymbol{r},\omega) = i\omega\frac{\gamma - 1}{c_{gaz}^2}\mathcal{H}(\boldsymbol{r},\omega)$ $\begin{cases} \frac{1}{Q_j^V} = \frac{\omega_j}{c_{gaz}}\left(l_\mu + (\gamma - 1)l_\kappa\right) \\ \frac{1}{Q_j^{S_\mu}} = \frac{1}{2}\left(\frac{c_{gaz}}{\omega}\right)^2 \frac{d_\mu}{V_C}\int_{S_C} \left\|\boldsymbol{\nabla}_t p_j\right\|^2 dS \\ \frac{1}{Q_j^{S_\kappa}} = \frac{1}{2}(\gamma - 1)\frac{d_\kappa}{V_C}\int_{S_C} \left\|p_j\right\|^2 dS \end{cases}$	Formulation tenant compte de pertes surfaciques par utilisation de facteurs de qualité et volumiques (nécessite peu de ressources de calcul)	Pertes sous-évaluées
Résolution de l'équation d'Helmholtz avec pertes surfaciques par des conditions aux limites	$\Delta p(\boldsymbol{r},\omega) + k^2 p(\boldsymbol{r},\omega) = -i\omega\frac{\alpha\gamma Q_e}{C_p c_{gaz}^2}$ $k^2 = \frac{\omega^2}{c_{gaz}^2}\left(1 - \frac{i\omega}{c_{gaz}}l'_\mu - i(\gamma - 1)\frac{\omega}{c_{gaz}}l_\kappa\right)$ $\frac{\partial p_p}{\partial z} = -i\omega\rho\left\{\frac{1}{z} + \frac{1 - i}{\rho c_{gaz}}\left[(\gamma - 1)\sqrt{\frac{\omega l_\kappa}{2c_{gaz}}} + \left(\frac{k_t c_{gaz}}{\omega}\right)^2\sqrt{\frac{\omega l'_\mu}{2c_{gaz}}}\right]\right\}p_p$	Formulation tenant compte des pertes surfaciques par les conditions aux limites de Robin et volumique (nécessite peu de ressources de calcul)	Pertes sous-évaluées

La résolution analytique de ces formulations n'étant pas possible pour une cellule photoacoustique de géométrie complexe telle que la DHR, une résolution numérique a été utilisée. La méthode FEM permet de résoudre des équations aux dérivées partielles dans le but d'obtenir une réponse rapide et précise de la réponse d'une cellule photoacoustique.

Le prochain chapitre porte sur la miniaturisation d'une cellule photoacoustique DHR sur silicium et présente des simulations réalisées à l'aide des quatre formulations précédemment présentées sur cette cellule à l'échelle millimétrique.

Chapitre 3. Cellule photoacoustique sur silicium

Comme nous avons pu le constater dans le Chapitre 1, les cellules photoacoustiques sont miniaturisées car leurs performances sont potentiellement améliorées aux petites échelles. De plus, la miniaturisation de tels capteurs permet de les fabriquer en masse afin de baisser le coût de réalisation pour déploiement démocratisé de ces systèmes. Dans le cadre de la surveillance des gaz responsables du changement climatique ou le contrôle de la qualité de l'air, il est souhaitable de créer un système de spectroscopie optique de détection de gaz de la taille d'une puce électronique : c'est ce que l'on appelle un laboratoire sur puce, ou *laboratory-on-a-chip*. Un des objectifs de ce travail consiste à démontrer la faisabilité d'un capteur totalement intégré sur silicium composé d'une source multi-longueur d'onde émettant dans le MIR de type QCL, d'un circuit photonique intégré sur silicium et d'une micro-cellule photoacoustique, appelée µ-PA dans la suite du document, réalisée grâce aux techniques de la microélectronique. Le type de cellule photoacoustique choisi pour cette miniaturisation est la cellule DHR[i].

3.1. Intérêt de la miniaturisation et de la DHR

Dans le Chapitre 1, nous avons mis en évidence le fait que le signal est directement proportionnel à la puissance optique injectée dans la cellule, au coefficient d'absorption du gaz, à la longueur de la cellule et inversement proportionnel au volume de la cellule.

La cellule DHR possède plusieurs avantages. Le premier concerne le principe différentiel de la mesure. Le signal acoustique généré par la désexcitation du gaz dans la chambre éclairée est détecté par un premier microphone. Ce signal est en opposition de phase avec le signal acoustique détecté par le microphone de l'autre chambre (non-éclairée). On

[i] Travaux réalisés pour le projet ANR MIRIADE

effectue alors une soustraction des signaux en opposition de phase, permettant ainsi d'additionner le signal utile et de supprimer le fond continu (ou mode commun). Le second avantage de ce type de cellule est qu'il est possible de travailler en régime statique, en analysant un gaz au repos, ou dynamique, lorsque la cellule peut être alimentée en gaz par un capillaire et évacuée par l'autre.

De plus la cellule DHR possède une réponse quasi-indépendante de la manière dont la cellule est éclairée. En effet, l'effet photoacoustique peut se produire quelle que soit la divergence de la source laser. Un faisceau parfaitement collimaté aura un effet similaire à celui d'un faisceau divergent, qui traverse la longueur ou qui subit des réflexions aux parois de la cellule. Mario Mattiello utilise dans ses travaux un QCL divergent avec une cellule DHR dont les parois sont réfléchissantes [102]. Les réflexions multiples dans la cellule n'impactent pas le signal. Au contraire, elles multiplient la distance parcourue et donc augmentent l'interaction entre la lumière et le gaz à analyser. De plus, si l'on simule différentes répartitions d'énergie comme la répartition gaussienne, uniforme et telle que l'on peut avoir dans la réalité avec une forte divergence du faisceau avec une même énergie absorbée, le signal photoacoustique reste du même ordre de grandeur [83]. Cette étude conforte le fait que la cellule DHR est indépendante de la distribution d'énergie et qu'elle est donc adaptée à la miniaturisation et à l'utilisation de sources laser divergentes, comme les QCL.

3.2. Choix technologique de fabrication de la cellule

Les cellules photoacoustiques DHR ont prouvé leur fonctionnement à l'échelle macroscopique. L'objectif du présent travail est de réduire la taille de ces résonateurs très sensibles afin de pouvoir aisément les intégrer dans des systèmes de mesure portables ou miniaturisés. Dans le cadre de projets institutionnels, le CEA LETI et le GSMA se sont penchés sur la faisabilité d'un tel capteur en utilisant le silicium comme matériau pour la cellule.

Dans le domaine de la microélectronique, on trouve le silicium sous forme de plaque. Ces plaques sont réalisées à partir d'un lingot de silicium monocristallin de 100 mm, 200 mm voire 300 mm de diamètre conçu par la méthode de croissance de Czochralski. Ce bloc est ensuite découpé en tranches, appelée *wafers*, d'épaisseur standard de 725 µm. La cellule DHR macroscopique est composée de capillaires possédant un diamètre très inférieur à celui des chambres. Le même schéma a été conservé lors de la conception de la cellule intégrée. Les techniques de fabrication en salle blanche nous permettent d'effectuer des gravures pouvant aller de quelques nanomètres à l'épaisseur complète d'un wafer. Cependant, il est délicat de réaliser deux gravures profondes, dont les profondeurs sont différentes, sur une même plaque

de silicium. Il a donc été choisi d'utiliser deux *wafers*, le premier comprenant les chambres et le second les capillaires, pour réaliser la cellule. L'assemblage de ces deux *wafers* permet la connexion des chambres par les capillaires.

Les microphones utilisés pour la détection acoustique sont également micro-usinés en salle blanche. Du fait que les étapes de réalisations de ce capteur sont complexes, il est nécessaire de faire leur fabrication sur un wafer différent des deux précédemment cités. La réalisation technologique de la cellule photoacoustique sur silicium comprend donc l'utilisation de trois plaques de silicium qui seront assemblées pour former le capteur complet.

3.3. Choix des microphones

La méthode de détection choisie pour la cellule µ-PA est l'utilisation de poutres résonantes équipées de nano-jauges piézo-résistives [103]. La cellule étant conçue dans du silicium, il est essentiel d'avoir des microphones les plus petits possible. En combinant les étapes de lithographie et de gravure, il est possible de fabriquer ces poutres ainsi que les nano-jauges subissant la contrainte appliquée par les poutres.

L'onde de pression générée par la désexcitation des molécules de gaz atteint la poutre dont l'architecture est en treillis [104,105]. La structure, gravée dans du silicium, a été définie afin de permettre à celle-ci de vibrer avec une masse réduite. La poutre de longueur L et de hauteur t est solidaire d'un bâti par le biais d'un pivot qui permet à la poutre de vibrer avec l'onde acoustique (cf. schéma en haut de la Figure 3.1). On trouve, à une distance d du pivot, une nano-jauge subissant une contrainte directement proportionnelle à la force $\boldsymbol{F}$ appliquée à la poutre et donc à la différence de pression entre l'intérieur de la chambre P_1 et l'extérieur du côté des évents P_2. Cette contrainte génère une tension, amplifiée par effet de bras de levier. Il est possible de jouer sur la distance d afin de modifier la fréquence de résonance de la poutre.

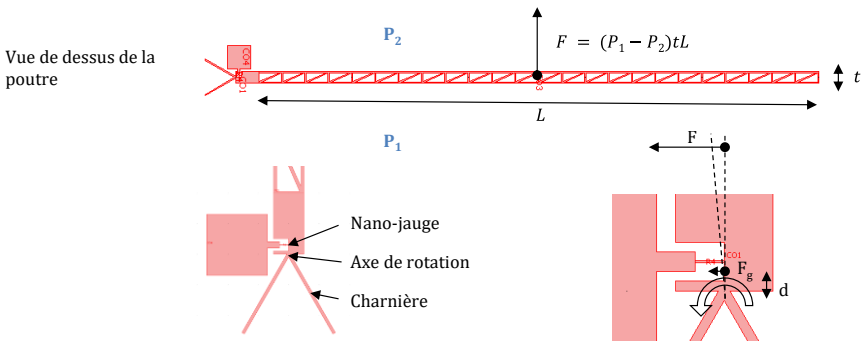


Figure 3.1 – Représentation d'une poutre résonante (haut) et mise en évidence de la contrainte sur la nano-jauge (bas).

La création de telles poutres est un défi étant donné que celles-ci possèdent une longueur de 740 µm. Du fait que le rapport entre la longueur de la poutre, 740 µm, et son épaisseur, 10 µm, est grand et que la poutre est placée dans un conduit dont les distance avec le haut et le bas de la poutre sont respectivement de 2 µm et de 1 µm (cf. Figure 3.2 ci-après), la fabrication de la poutre est extrêmement délicate.

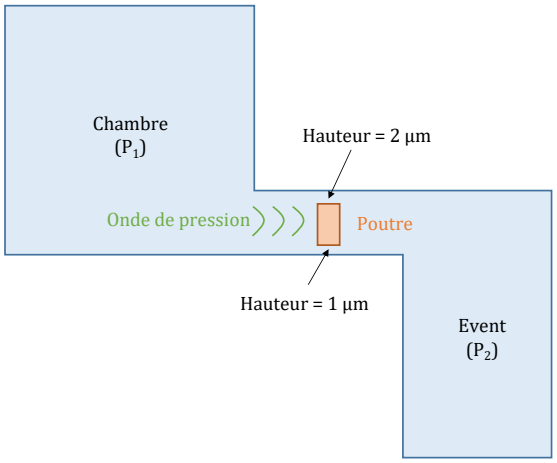


Figure 3.2 – Représentation d'une poutre résonante dans son conduit entre une chambre de la cellule et un évent. Les hauteurs des espaces au-dessus et au-dessous de la poutre sont respectivement de 2 µm et 1 µm.

Ces poutres, conçues au CEA LETI, possèdent des fréquences de résonance mécanique comprises entre 15 kHz et 20 kHz.

3.4. Conception par simulation de la cellule millimétrique

3.4.1. Simulation par la méthode des éléments finis

Etant donné qu'aucune solution analytique n'existe pour la détermination du champ de pression dans une cellule photoacoustique de géométrie complexe, telle que les DHR, une résolution numérique, par exemple par la FEM, doit être utilisée pour calculer les champs de pression, vitesse et température en tous points de la cellule, ainsi que la pression mesurée par les microphones.

Le logiciel utilisé pour cette résolution est COMSOL *Multiphysics*[ii]. Les logiciels fondés sur la FEM ont l'avantage de traiter les géométries complexes, maillées par exemple en éléments tétraédriques. De plus les couches limites peuvent être maillées avec précision, ce

[ii] Site internet de COMSOL *Multiphysics* : www.comsol.fr

qui est une nécessité pour la formulation FLNS, qui inclut les effets de pertes dans les couches limites.

On définit ensuite la nature du gaz contenu dans le domaine. L'air est le gaz porteur contenant les molécules absorbantes. Ses propriétés physiques, telles que sa masse volumique, sa viscosité, sa conduction thermique et la vitesse du son sont renseignées afin de pouvoir simuler le gaz. On définit également le coefficient d'absorption et la puissance optique injectée dans la cellule qui permettront d'obtenir la distribution de la puissance (en W/m^3) déposée dans la cellule. Le Tableau 3.1 récapitule les caractéristiques du gaz et du laser utilisées pour effectuer les simulations numériques.

Tableau 3.1 – Valeurs des caractéristiques de l'air pour une température de 293,15 K et une pression de 1013,25 mbar et du laser pour les simulations numériques.

Caractéristique du gaz	Unité	Valeur numérique
Masse volumique – ρ	$kg.m^{-3}$	1,20
Viscosité de cisaillement – μ	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	$1{,}80.10^{-5}$
Viscosité de volume – η	$kg.m^{-1}.s^{-1}$	$1{,}09.10^{-5}$
Conductivité thermique – κ	$W.m^{-1}.K^{-1}$	$2{,}58.10^{-2}$
Coefficient d'absorption – α	cm^{-1}	0,10
Puissance optique du laser incidente – P_{opt}	W	1.10^{-3}

Enfin, on définit un modèle mathématique que l'on souhaite résoudre. Ce modèle peut être défini à partir d'une bibliothèque existante dans le logiciel de FEM ou en écrivant directement la forme faible des EDP à résoudre. Les équations à résoudre dans le cas de notre étude sont les équations de Navier-Stokes linéarisées et l'équation d'Helmholtz. Ces équations sont incluses dans la bibliothèque du logiciel. Les conditions aux limites standards sont également définies comme telle. Lorsque l'on adapte les conditions aux limites, dans le cas de la prise en compte de pertes surfacique pour la résolution de l'équation d'Helmholtz, il est nécessaire d'introduire un terme en forme faible.

3.4.2. Comparaison des différents modèles numériques

La simulation numérique permet la détermination des champs de pression, de température et de vitesse dans une cellule photoacoustique. Dans le Chapitre 2, nous avons décrit quatre modèles utilisables et nous allons les résoudre dans notre configuration géométrique avec la FEM. Le premier est le modèle composé de l'équation d'Helmholtz sans prise en compte de pertes, le deuxième correspond à la résolution de l'équation d'Helmholtz en tenant compte de pertes surfaciques et volumiques par l'introduction de facteurs de qualité

[81]. Le troisième modèle résout l'équation d'Helmholtz tenant compte des pertes volumiques et exploitant les conditions aux limites pour prendre en compte les pertes surfaciques [82]. Le dernier modèle exploite la formulation FLNS tenant compte des phénomènes de pertes dans le volume de la cellule et aux surfaces avec les couches limites. Notons que le deuxième modèle utilisant des facteurs de qualité résout le problème en déterminant les fréquences propres de la géométrie puis en calculant l'amplitude du champ de pression associé à chaque mode pour tracer la réponse en fréquence. Les EDP des autres modèles sont résolues pour un intervalle en fréquence défini par l'utilisateur. La géométrie de la cellule photoacoustique est présentée sur la Figure 3.3. Les dimensions de référence sont les suivantes : des chambres de section 300 µm x 300 µm pour une longueur de 2,6 mm, des capillaires de section 150 µm x 150 µm pour 2,1 mm de longueur avec un entraxe des capillaires de 1,6 mm.

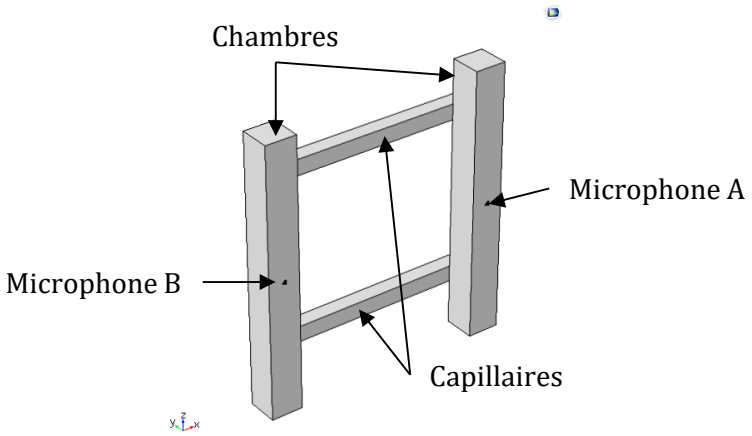


Figure 3.3 – Géométrie de la cellule µ-PA initiale servant aux simulations des différents modèles prenant en compte ou non des pertes surfaciques et volumiques.

Pour chacune des simulations, la puissance incidente dans la cellule est de 1 mW et elle est injectée sur la totalité de la face d'entrée de la chambre comportant le microphone A. On suppose que l'éclairement de la chambre est uniforme. Le coefficient d'absorption du gaz défini est de α = 0,1 cm^{-1}. En appliquant la loi de Beer-Lambert sur la longueur de la chambre, on a une puissance déposée de 2,56.10^{-5} W et donc une densité de puissance déposée dans la chambre de 1,09.10^{5} W/m^{3}. La puissance déposée est supérieure à la valeur donnée dans le paragraphe 3.5.5 car ici l'éclairement est uniforme et on considère qu'il n'y a pas de perte de transmission par les parois en silicium. La cellule photoacoustique est utilisée pour mesurer des faibles concentrations de gaz. Cela sous-entend que le coefficient d'absorption du gaz est faible. De plus la longueur de la cellule est petite (2,6 mm). D'après la loi de Beer-Lambert et dans ces conditions, l'énergie absorbée dans la cellule varie très faiblement le long de la chambre.

La FEM permet de déterminer la réponse en fréquence de la cellule photoacoustique. Cette réponse correspond à la différence des amplitudes des signaux des microphones A et B. La Figure 3.4 ci-dessous présente les résultats des simulations numériques effectuées [94]. On retrouve les courbes correspondant aux quatre résolutions d'EDP en fonction de la fréquence de modulation. Pour cette cellule miniaturisée dans le silicium, on remarque que la fréquence de résonance est élevée puisqu'elle est comprise entre 20 kHz et 22,5 kHz.

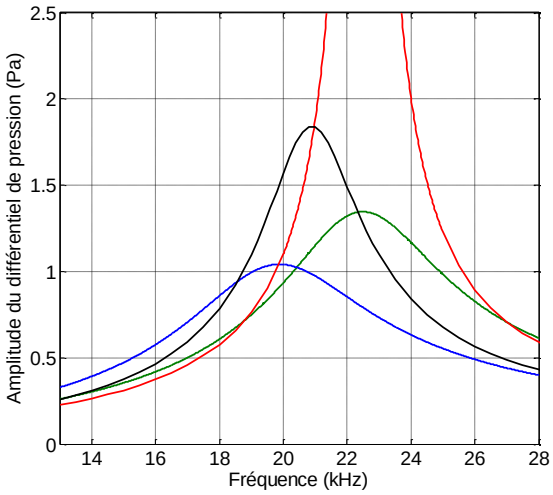


Figure 3.4 – Réponses différentielles de la cellule µ-PA pour quatre modèles distincts : l'équation d'Helmholtz sans pertes (rouge), avec pertes surfaciques et volumiques par introduction de facteurs de qualité (vert), avec pertes surfaciques par l'exploitation des conditions aux limites (noir) et par la formulation FLNS (bleu).

La résolution de l'équation d'Helmholtz est différente suivant que l'on applique ou non des pertes. En ce qui concerne la résolution de l'équation sans perte (courbe rouge), le pic de résonance est potentiellement infini. Le système est donc parfait et la fréquence de résonance est de 22,5 kHz. Lorsque les pertes sont prises en compte par facteurs de qualité (courbe verte), l'amplitude du signal différentiel chute à 1,15 Pa et la fréquence de résonance reste inchangée. Le modèle prenant en compte les pertes surfaciques par le biais des conditions aux limites diminue la fréquence de résonance pour atteindre 20,9 kHz (courbe noire). L'amplitude est atténuée par rapport à la résolution sans pertes mais étant donné que la résolution ne tient pas compte précisément des pertes volumiques, elle reste supérieure avec une valeur de 1,84 Pa par rapport à la résolution par correction avec facteurs de qualité. La dernière méthode de résolution par la formulation FLNS (courbe bleue) résout l'ensemble des équations permettant de prendre en compte les échanges non-adiabatiques et donc les effets de pertes visqueuses et thermiques. Ce modèle semble donc plus adapté à notre cas où les dimensions sont de l'ordre du millimètre. La fréquence de résonance descend encore jusqu'à 19,9 kHz et à cause des pertes, l'amplitude du signal différentiel diminue à près de 1,04 Pa.

Cette comparaison nous permet d'observer que les quatre modèles ne donnent pas de réponses fréquentielles identiques suivant que l'on prenne ou non en compte des phénomènes de pertes. La méthode de résolution de l'équation d'Helmholtz avec correction avec facteurs de qualité suffit pour prédire le comportement d'une cellule DHR mais elle ne tient pas compte de toutes les pertes. A l'échelle macroscopique, c'est-à-dire pour une cellule dont les chambres possèdent une longueur de 10 cm et un diamètre de 1,08 cm [100], la fréquence de résonance est située autour de 215 Hz. Les couches limites thermiques d_κ et visqueuses d_μ sont respectivement de 182 µm et 147 µm. Le rapport entre l'épaisseur de ces couches limites et le diamètre des chambres de la cellule est de 100. Dans le cas de la cellule µ-PA, certaines dimensions ont seulement un rapport 10 par rapport à l'épaisseur des couches limites : section des capillaires 10 µm x 150 µm et d_κ et $d_\mu \approx 16\,\mu m$. A cette échelle, il est donc nécessaire de prendre en compte les couches limites et les effets qui leur sont associés. La formule FLNS est donc choisie par la suite pour prédire le comportement des cellules photoacoustiques miniaturisées.

La Figure 3.5 présente la réponse en fréquence de la cellule µ-PA (a) ainsi que la différence de phase entre les signaux des microphones (b) après résolution de la formulation FLNS. Il est tracé également les réponses des microphones A (bleu) et B (vert).

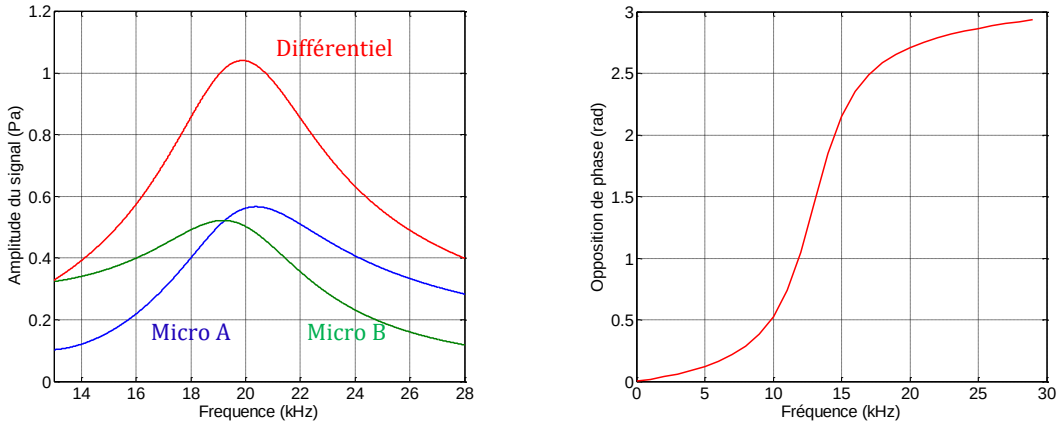


Figure 3.5 – Amplitudes des signaux des microphones A et B ainsi que l'amplitude différentielle en fonction de la fréquence (a) et la différence de phase entre les signaux des microphones (b) pour la cellule µ-PA après résolution de la formulation FLNS.

La différence de phase entre les signaux des microphones est calculée à partir des pressions dans les deux chambres. La Figure 3.5 (b) montre qu'à la résonance, la différence de phase entre les signaux est de 2,7 rad, soit 154°. Cette opposition de phase n'est pas de 180° mais reste acceptable, compte tenu la taille de la cellule.

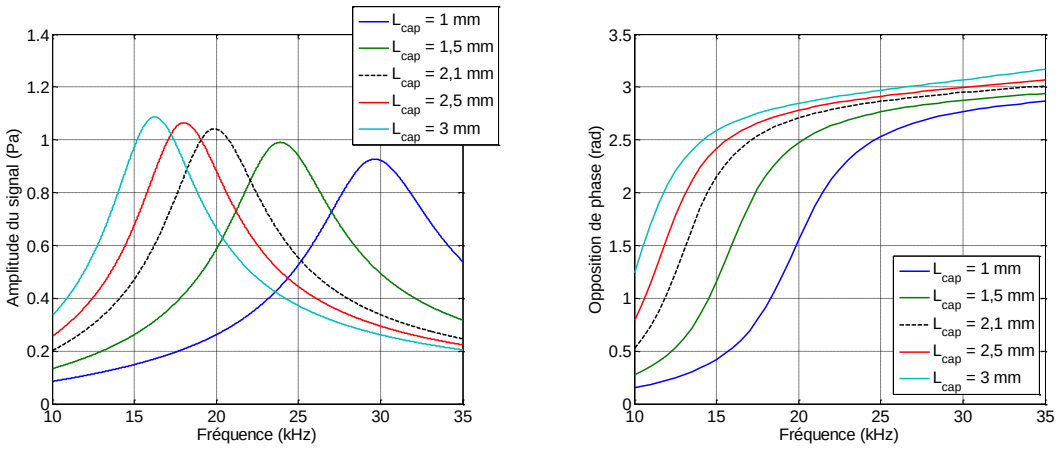
Les parties suivantes vont traiter du comportement en fréquence de la cellule en fonction du changement des dimensions de celle-ci et en fonction de la complexification de sa géométrie telle qu'elle a été réalisée dans le silicium.

3.4.3. Modification de la géométrie et ses influences sur la réponse

La cellule µ-PA de référence ayant été simulée, il est possible de modifier des paramètres de la géométrie afin d'observer l'influence de ces changements sur la réponse en fréquence de la cellule. Nous allons observer le comportement de la cellule lorsque l'on modifie la longueur des capillaires, la longueur et la largeur des chambres ainsi que l'entraxe des capillaires par simulation numérique par la FEM.

3.4.3.1. La longueur des capillaires

La longueur des capillaires peut être modifiée afin de changer la fréquence de résonance de la cellule. En effet, d'après l'expression de la fréquence de résonance d'un résonateur d'Helmholtz, si l'on augmente la longueur des capillaires, la fréquence doit diminuer. Un balayage de la longueur des capillaires entre 1 mm et 3 mm a été effectué et le signal différentiel de la cellule ainsi que l'opposition de phase entre 10 kHz et 35 kHz ont été calculés (cf. Figure 3.6).



(a) (b)

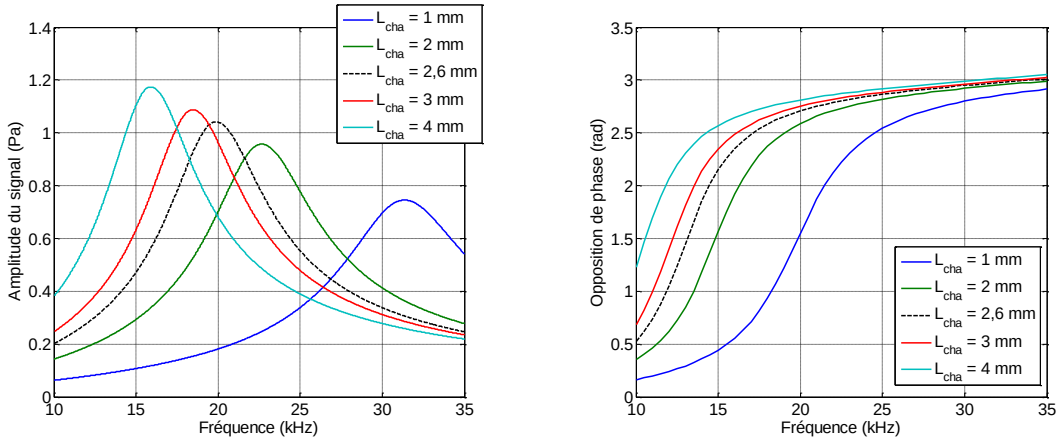
Figure 3.6 – Influence de la longueur des capillaires sur la réponse en fréquence de la cellule µ-PA (a) et la phase du signal différentiel (b). La courbe de référence est dessinée en pointillés noire.

La Figure 3.6 (a) montre que la fréquence de résonance de la cellule DHR est décalée vers les hautes fréquences lorsque la longueur des capillaires est petite (1 mm). De plus l'amplitude du signal se retrouve également plus petite de 10 % par rapport à la cellule de référence (courbe en pointillés noire). *A contrario*, si la longueur des capillaires est grande (3 mm), le signal augmente de 4 % par rapport à celui de la cellule de référence. Ces observations sont en adéquation avec les formules de la fréquence de résonance (cf. équation (1.8)) et du signal photoacoustique (cf. équation (1.4)). En ce qui concerne l'opposition de phase entre les

signaux des microphones, présentée en Figure 3.6 (b), elle n'est pas modifiée : elle reste autour des 2,71 rad à la fréquence de résonance quel que soit la longueur des capillaires. Il n'y a donc pas d'influence sur l'opposition de phase.

3.4.3.2. La longueur des chambres

D'après l'expression du signal photoacoustique, le signal doit croitre et la fréquence de résonance doit diminuer avec l'augmentation de la longueur des chambres. Les simulations FEM du signal différentiel en fonction de la fréquence pour différentes valeurs de longueur de chambres comprise entre 1 mm et 4 mm sont présentées sur la Figure 3.7 (a) et confirment la tendance d'une augmentation du signal et d'une diminution de la fréquence lorsque la longueur est grande (4 mm).



(a) (b)

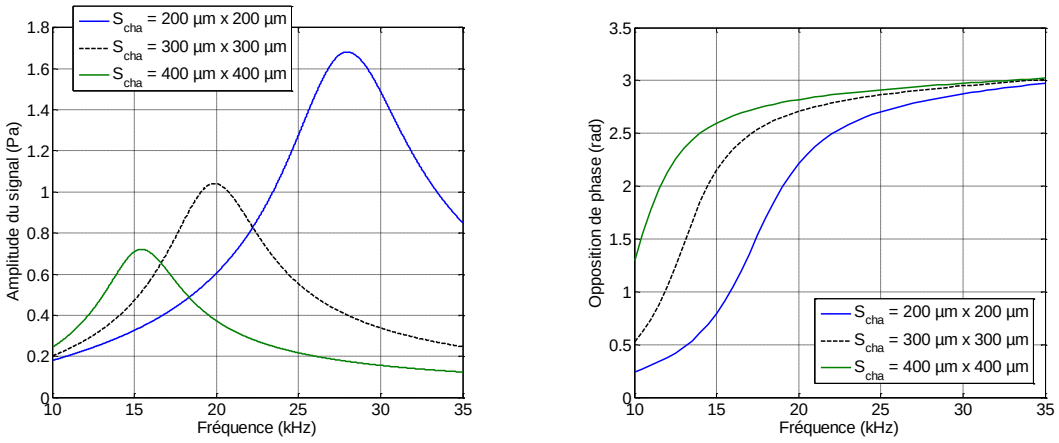
Figure 3.7 – Influence de la longueur des chambres sur la réponse fréquentielle de la cellule µ-PA (a) et la phase du signal différentiel (b). La courbe de référence est dessinée en pointillés noire.

Lorsque la longueur des chambres (L_{cha}) est de 4 mm, l'interaction entre le laser et le gaz est plus grande que si la longueur était de 2 mm. En effet, la loi de Beer-Lambert permet d'affirmer qu'il y a plus de puissance absorbée lorsque la longueur des chambres est grande. L'amplitude du signal photoacoustique est donc plus importante si L_{cha} est grande. La différence de phase, présentée sur la Figure 3.7 (b), est dégradée lorsque l'on augmente la longueur des chambres. En effet, on mesure une différence de phase de 2,83 rad lorsque $L_{cha} = 1\ mm$, soit 162°, et de 2,64 rad lorsque $L_{cha} = 4\ mm$, soit 151°. Il faut donc faire un compromis entre obtenir plus de signal photoacoustique et avoir une meilleure opposition de phase possible.

3.4.3.3. La largeur des chambres

La modification de la section des chambres joue également un rôle sur la réponse en fréquence. La puissance injectée, toujours égale à 1 mW, est appliquée sur la section d'entrée et est uniforme sur la totalité de la longueur de la chambre. La section du faisceau correspond

à la section de la chambre. Si on change la section de la cellule, on modifie la densité de puissance mais la puissance déposée dans la chambre reste toujours constante.



(a) (b)

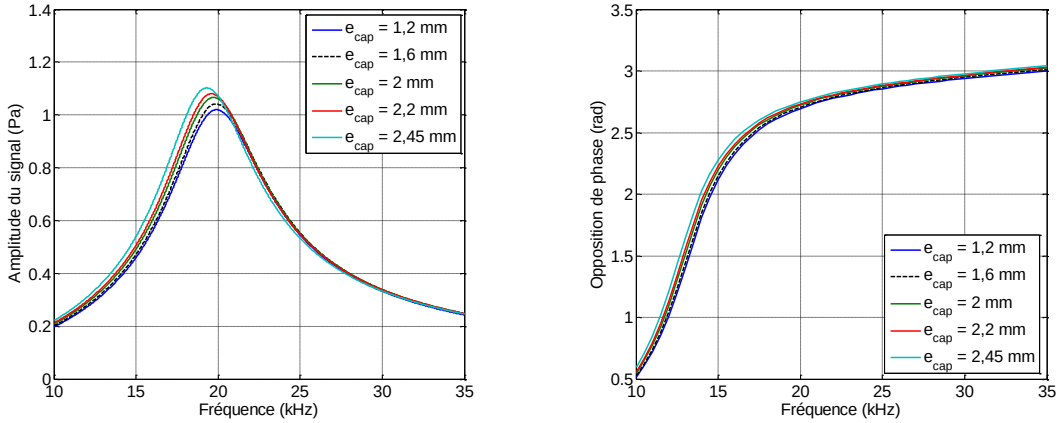
Figure 3.8 – Influence de la section des chambres sur la réponse fréquentielle de la cellule µ-PA (a) et la phase du signal différentiel (b). La courbe de référence est dessinée en pointillés noire.

La Figure 3.8 (a) montre que la section joue un rôle sur la fréquence de résonance et sur le signal photoacoustique. En effet, lorsque l'on diminue la section, le volume de la cellule devient plus faible et de ce fait la fréquence de résonance ainsi que le signal différentiel augmentent. L'augmentation est conséquente car, avec une section de 200 x 200 µm^2, on a un signal 38 % plus important que le signal de la cellule de référence, pour laquelle la section des chambres est de 300 µm x 300 µm. La réduction de la section des chambres est donc favorable à l'amélioration du signal photoacoustique. L'opposition de phase dessinée en Figure 3.8 (b) s'améliore également lorsque la section diminue. Sa valeur est de 2,82 rad, soit 161° pour une section de 200 µm x 200 µm et est de 2,63 rad, soit 150° pour une section de 400 µm x 400 µm.

Cependant, une miniaturisation trop importante de la section des chambres a pour conséquence d'augmenter fortement la fréquence de résonance. Afin que la relaxation du gaz s'effectue complètement avant une nouvelle excitation des molécules, il faut que $\tau_{mod} \gg \tau_{relax}$. Les temps de relaxation typiques sont de l'ordre de la dizaine de microsecondes. Avec une fréquence approchant les 30 kHz, le temps caractéristique de la modulation est de 33,3 µs. La condition de relaxation n'est pas parfaitement respectée. De plus avec des chambres de 200 µm x 200 µm, les couches limites d_μ et d_κ sont de l'ordre de 15 µm. Sur une section des chambres, l'épaisseur des couches limites est donc de 30 µm. Diminuer encore la section reviendrait à rendre les couches limites encore plus importante, et donc à accentuer les effets de pertes. On atteint une limite dans la miniaturisation de la cellule lorsque l'on diminue la section des chambres.

3.4.3.4. La position des capillaires

Les capillaires introduisent le gaz dans les chambres de la cellule photoacoustique. Ils sont connectés aux chambres par leur face supérieure. La position des capillaires peut influer sur l'amplitude du signal photoacoustique différentiel. L'entraxe entre les capillaires a été choisi afin que ceux-ci soient les plus éloignés possibles (aux bords des chambres) et rapprochés de moins de la moitié de la longueur des chambres. Le signal différentiel effectué pour des entraxes de 1,2 mm à 2,45 mm est présenté sur la Figure 3.9 (a). L'opposition de phase entre les signaux des microphones est quant à elle montrée sur la Figure 3.9 (b).



(a) (b)

Figure 3.9 – Influence de la position des capillaires par rapport au centre de la cellule. L'entraxe des capillaires varie de 1,2 mm à 2,45 mm (bords des chambres).

Les amplitudes du signal montrent que la fréquence de résonance n'est que faiblement affectée : elle varie entre 19,3 kHz et 19,9 kHz. En revanche, l'amplitude du signal augmente avec l'augmentation de l'entraxe des capillaires (e_{cap}). On note une augmentation de 5,5 % lorsque les capillaires sont éloignés au maximum, avec $S = 1{,}10\ Pa$ pour $e_{cap} = 2{,}45\ mm$ par rapport à la simulation de référence en pointillés, avec $S = 1{,}04\ Pa$ pour $e_{cap} = 1{,}6\ mm$. L'opposition de phase entre les signaux des microphones, présentée en Figure 3.9 (b), reste constante lorsque l'on modifie l'entraxe. Sa valeur est mesurée autour de 154°.

La modification de l'entraxe n'a pas pour seul effet la modification de l'amplitude du signal photoacoustique différentiel. En effet, elle influe également sur la pression dans les chambres. Rappelons que l'un des intérêts de la cellule DHR est l'obtention d'une pression homogène dans chacune des chambres de la cellule, ce qui permet d'obtenir un signal avec éventuellement plusieurs microphones par chambre. Or il a été observé que, lorsque l'on mesure la pression sur la longueur d'une chambre (cf. Figure 3.10) pour les différentes valeurs des entraxes, l'homogénéité de la pression se dégrade. La Figure 3.11 montre la pression de la chambre suivant la position sur la longueur de la chambre éclairée. La conception d'une cellule

avec un entraxe le plus important possible, permet d'avoir une amplitude du signal grand mais il y a une différence de pression de 9,2 % entre le centre de la chambre et l'endroit où sont situés les capillaires. En revanche, lorsque les capillaires sont proches, cette différence de pression diminue jusqu'à 1,9 %.

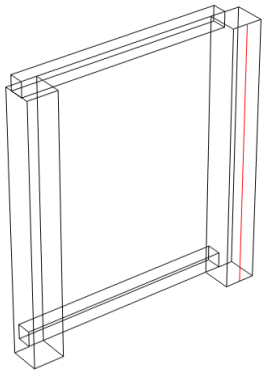


Figure 3.10 – Représentation de la ligne de mesure de la pression dans la chambre éclairée.

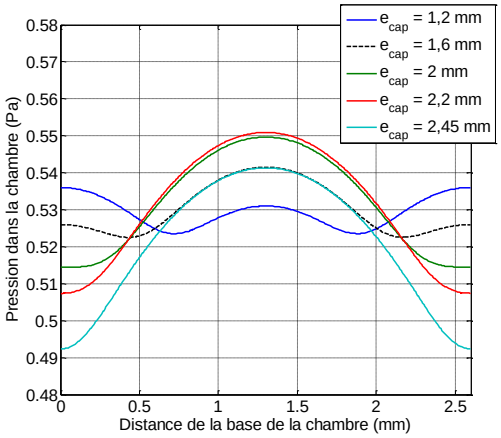


Figure 3.11 – Représentation de la pression sur la ligne de mesure dans la chambre éclairée.

Il y a donc un compromis à faire entre l'augmentation du signal photoacoustique différentiel et la parfaite homogénéité de la pression dans les chambres. En effet, la cellule µ-PA peut comporter une ou plusieurs poutres résonantes. Rappelons que ces poutres ont une longueur de 740 µm, soit près du tiers de la longueur des chambres. Si l'on décide de placer plusieurs poutres par chambres, il est préférable d'avoir une bonne homogénéité de la pression et donc la solution d'avoir un entraxe le plus grand possible n'est pas la plus adaptée.

3.4.4. Complexification de la géométrie initiale

La géométrie de la cellule définie précédemment est simple : deux chambres reliées par deux capillaires. Le maillage en volume de cette géométrie est assuré par des tétraèdres. Cependant, dans un souci de rigueur, il est essentiel de prendre en compte les éléments environnant la cellule, tels que les microphones et les conduits d'entrée et de sortie de gaz. Pour commencer, nous allons regarder l'effet du maillage des couches limites sur le signal photoacoustique et de simuler au mieux le comportement acoustique du fluide à proximité des parois.

3.4.4.1. Effet des couches limites sur la réponse de la cellule

Pour une fréquence de résonance de 20 kHz, l'épaisseur des couches limites thermiques d_κ et visqueuses d_μ est de l'ordre de 16 µm. COMSOL permet de générer un maillage des couches limites en utilisant plusieurs strates de mailles prismatiques. Augmenter le nombre de strates permet de mailler de manière plus précise ces couches limites. La Figure

3.12 montre la coupe d'un capillaire de la cellule µ-PA et la présence de trois strates, pour une épaisseur totale de 16 µm, au voisinage des parois.

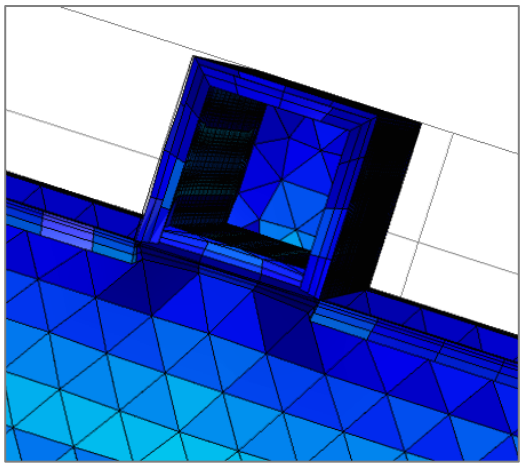


Figure 3.12 – Coupe d'un capillaire et mise en évidence de trois épaisseurs pour simuler les couches limites.

Ajouter des épaisseurs pour mailler les couches limites complexifie le maillage et, de ce fait, augmente le temps de calcul ainsi que le nombre de degrés de liberté utilisés pour la résolution et la convergence du calcul. De plus, les ressources en processeur sont plus sollicitées lorsque le nombre de degrés de liberté est grand. La Figure 3.13 ci-dessous présente le signal différentiel simulé avec une, deux et trois épaisseurs pour mailler les couches limites.

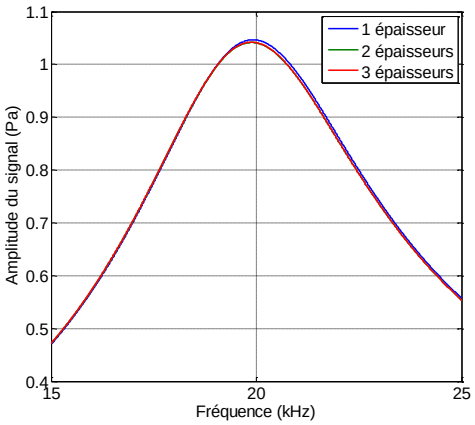


Figure 3.13 – Signal photoacoustique différentiel pour différents nombres de strates maillant les couches limites.

Les phénomènes de pertes sont importants aux parois de la cellule. Il est essentiel de mailler précisément les couches limites afin de prendre en compte ces phénomènes. Cependant, il n'est pas nécessaire de mettre plus de deux strates de mailles dans les couches limites. En effet, les résultats nous montrent que le signal photoacoustique est inchangé que

l'on utilise deux ou trois strates (les courbes rouge et verte sont confondues). Le nombre de degrés de liberté sera donc plus faible et le temps de calcul réduit.

3.4.4.2. Effet des microphones MEMS

Les poutres résonantes de type MEMS sont des éléments importants à prendre en compte dans les simulations car, derrière ces dernières, sont placés des évents qui permettent d'établir un gradient de pression entre les deux faces des poutres. Les poutres sont immobiles dans la simulation. On suppose que leur déplacement de quelques nanomètres n'influence pas le comportement acoustique de la cellule. En théorie, il existe une influence mais la simulation doit alors faire appel à un couplage fluide-structure très complexe à mettre en œuvre. Les évents sont des conduits qui amènent l'air vers l'extérieur. Nous avons vu que les poutres sont en suspension avec un passage de 1 µm au-dessous et de 2 µm au-dessus. L'onde de pression provenant des chambres arrive sur les poutres et dans ces conduits. Le but de ces étroits passages est de faire que la pression après la poutre soit à la pression atmosphérique. Avec la position de cette poutre entre ces conduits, la résistance visqueuse est importante et permet de maximiser la différence de pression entre les deux faces de la poutre. La méthode pour simuler une pression nulle à l'infini (rôle de l'évent) est l'utilisation d'une couche absorbante parfaitement adaptée (ou PML pour *perfectly matched layer*), qui a pour rôle d'absorber les ondes incidentes [106,107].

Selon le nombre de poutres associées aux chambres, leurs positionnements changent. La Figure 3.14 illustre la position des poutres sur les chambres. Avec une poutre par chambre, celles-ci sont situées sur les côtés extérieurs au milieu des chambres (a). Lorsqu'il y a deux poutres par chambre, elles sont placées de part et d'autre des chambres au milieu (b). S'il y a quatre poutres, deux sont disposées de part et d'autre de la chambre à un quart de la longueur et deux autres aux trois quarts (c).

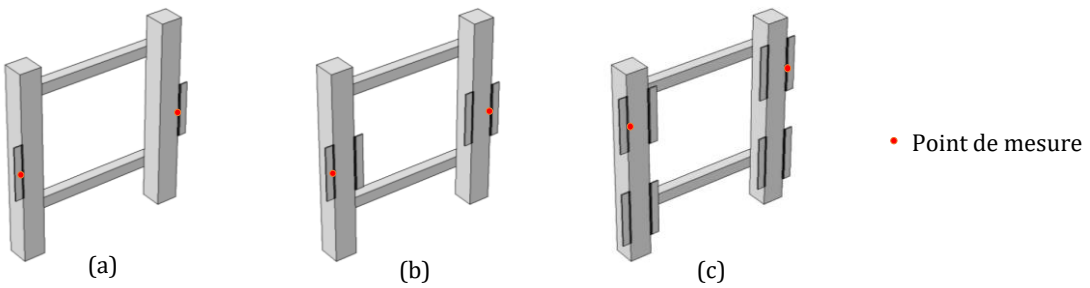


Figure 3.14 – Géométrie de la cellule µ-PA comportant un (a), deux (b) quatre 4 microphones (c) par chambre. Les points rouges représentent les points de mesure de la pression servant à l'établissement du signal différentiel.

Les évents de chaque poutre sont assimilés à des remises à l'air de la chambre pour ainsi mettre au repos les structures en treillis. Plus on a de poutres, plus les remises à l'air vont

avoir un impact sur le signal photoacoustique et donc sur le champ de pression. La Figure 3.15 expose ce fait : plus il y a de poutres résonantes par chambre, plus le signal photoacoustique mesuré au contact d'une poutre est faible. Cependant, le signal total mesuré par une chambre est plus important lorsque l'on a quatre poutres car on multiplie le signal d'une structure résonante présenté dans le graphique par le nombre de poutres. De ce fait, il serait possible d'obtenir un signal de $4 * 0{,}75 = 3\ Pa$ pour le cas de 4 poutres, de $2 * 0{,}86 = 1{,}72\ Pa$ pour le cas de 2 poutres et de 0,92 Pa pour le cas d'une poutre par chambre. La Figure 3.16 présente le champ de pression sur une moitié de cellule possédant quatre poutres par chambre (le problème étant symétrique, il n'est pas nécessaire d'effectuer le calcul sur une cellule complète). On remarque que le champ de pression dans les PML est nul et qu'un gradient de pression s'opère bien dans les conduits supérieur et inférieur aux poutres résonantes.

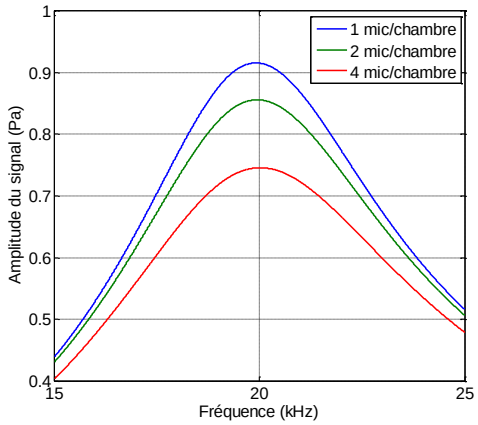


Figure 3.15 – Amplitude du signal photoacoustique différentiel (mesuré à partir des signaux à la surface d'une poutre de chaque chambre) de la cellule µ-PA en présence d'un, de deux et de quatre microphones par chambre.

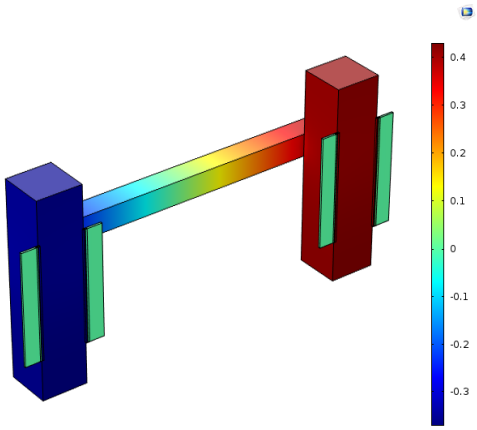


Figure 3.16 – Champ de pression sur la moitié de la cellule µ-PA avec quatre microphones par chambre. La pression en sortie de PML est nulle.

Travailler avec le plus de poutres résonantes possible permet d'augmenter le signal photoacoustique de la cellule complète et donc les performances générales du système correspondant à la réponse de la cellule et à sa limite de détection.

3.4.4.3. Effet des conduits d'entrée et de sortie de gaz sur la réponse de la cellule

Un dernier élément est à prendre en compte dans la complexification du modèle géométrique de la cellule µ-PA : il s'agit des conduits permettant l'alimentation en gaz de la cellule. Ceux-ci sont gravés dans le silicium et sont constitués de deux parties. La première est un conduit de 600 µm de profondeur et de section 200 x 200 µm^2. Il est connecté à la seconde partie qui le relie au capillaire. Ce raccord est long de 355 µm et est en contact avec le conduit

par une surface mesurant 300 µm par 60 µm et en contact avec le capillaire par une surface de 150 µm par 60 µm.

La simulation présentée sur la Figure 3.17 montre que la présence des conduits n'induit pas de modification du comportement de l'amplitude du signal différentiel. En effet, ils sont positionnés aux nœuds de pression des capillaires, donc la pression mesurée est nulle et les conduits n'affectent pas le comportement de la cellule (cf. Figure 3.18).

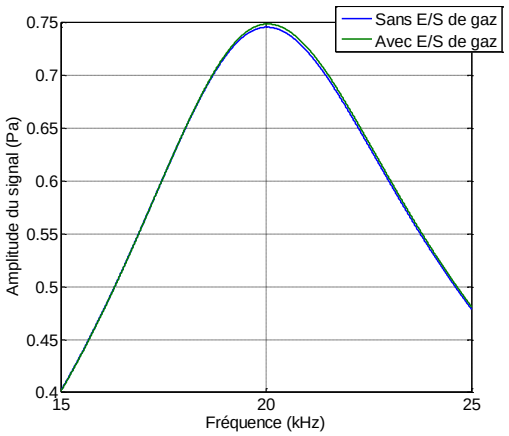


Figure 3.17 – Amplitude du signal photoacoustique différentiel de la cellule µ-PA (mesuré à partir des signaux à la surface d'une poutre de chaque chambre) en présence de quatre microphones par chambre avec ou sans présence des conduits d'arrivée de gaz

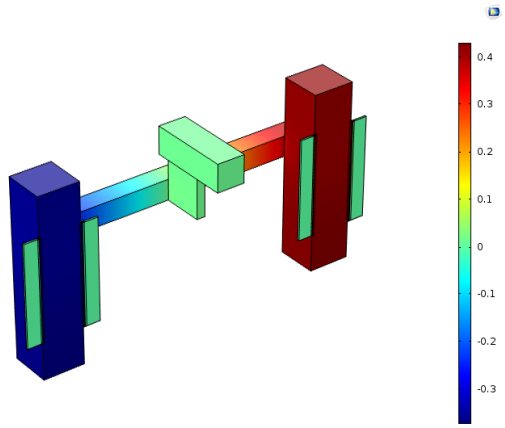


Figure 3.18 – Champ de pression sur la moitié de la cellule µ-PA avec quatre microphones par chambre. La pression en sortie de PML est nulle.

3.4.5. Bilan des simulations

Les simulations numériques ont permis la conception d'une cellule photoacoustique miniaturisée à l'échelle millimétrique. Nous avons pu observer une influence de la géométrie sur le signal photoacoustique. La cellule de base qui a servi de modèle pour la fabrication en salle blanche du capteur est une homothétie par 1/40 d'une cellule DHR développée par le GSMA [8]. La section suivante fait état de la fabrication et des difficultés rencontrées pour l'obtention d'un capteur intégré sur silicium.

3.5. La microélectronique au service de la miniaturisation

Les technologies de la microélectronique ont montré leur capacité à fabriquer des systèmes minuscules et ingénieux, tels que les micro-processeurs. Par leur biais, il est possible de réaliser des dépôts, des gravures et des lithographies permettant de concevoir des lasers, des MEMS et même des *labs-on-a-chip*.

3.5.1. Sources QCL multi-longueur d'onde, guide d'onde et multiplexeur

Les sources QCL ont des tailles réduites par rapport aux lasers à gaz comme les lasers CO_2 du fait que leur réalisation est effectuée par des techniques issues de la microélectronique. Nous avons vu dans la partie 1.2.1 du Chapitre 1 que les techniques de MBE et de MOCVD utilisent des jets moléculaires pour la première et un gaz vecteur pour l'autre pour faire croitre de manière monocristalline une couche de semi-conducteur. La seconde technique possède une bonne reproductibilité et de fortes vitesses de croissance.

Les travaux du III-V Lab, laboratoire de recherche et développement venant de la collaboration d'équipes du CEA LETI, d'Alcatel-Lucent et de Thales, ont permis de concevoir des QCL monolithiques [108] adaptés au MIR pouvant être utilisés à des fins spectroscopiques. Ces lasers peuvent être produits en laser unique mais peuvent aussi être conçus en barrette de plusieurs dizaines de lasers [34] afin d'émettre sur une large plage de longueurs d'onde. On place plusieurs puces lasers les unes à côté des autres et on les alimente successivement afin de générer des émissions consécutives à des longueurs d'onde différentes. Chaque laser possède une plage d'accord de 3 cm^{-1} environ. La barrette permet ainsi d'accorder le nombre d'onde jusqu'à 100 cm^{-1} [109]. Les lasers peuvent être utilisés en continu ou en mode pulsé. Ces deux modes sont utilisés dans la détection photoacoustique. Le laser possède une divergence en sortie de plus de 40°. De ce fait, il est essentiel d'utiliser un moyen pour transporter la lumière au plus proche de la fenêtre d'entrée de la cellule photoacoustique.

Le transport de la lumière de la puce laser à la cellule photoacoustique peut s'effectuer par différents moyens. Le premier est le guide d'onde adapté aux longueurs d'ondes du MIR. Le CEA LETI et le III-V Lab ont développé des guides d'onde ayant de faibles pertes, permettant de transmettre le MIR en utilisant un alliage de silicium et de germanium (SiGe) [110,111]. La combinaison de ces deux éléments de types III et V dans le tableau périodique des éléments permet d'obtenir une gaine en silicium et un cœur en SiGe. De plus, cet alliage minimise les pertes résiduelles dans la gaine du guide. Pour concevoir un tel guide, on mélange du silicium avec du germanium et on augmente progressivement l'indice de l'alliage de SiGe jusqu'à 40 % au milieu du cœur puis on le réduit. Un gradient d'indice de SiGe est donc obtenu pour le cœur du guide (cf. Figure 3.19).

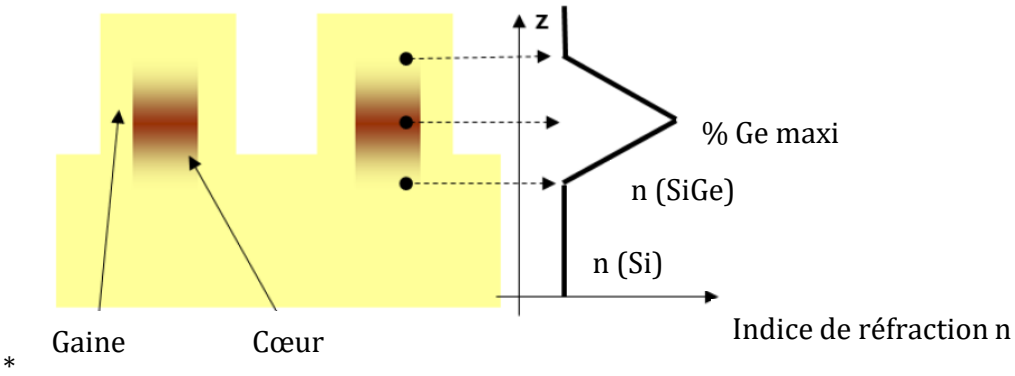


Figure 3.19 – Représentation d'un guide d'onde comportant un gradient d'indice de SiGe.

La réalisation en salle blanche du CEA LETI a permis d'obtenir des guides fonctionnels pour le MIR. Les photos présentées en Figure 3.20 montrent la réalisation de tels guides avec à gauche le cœur du guide en SiGe après gravure et à droite le guide encapsulé dans sa gaine de silicium épitaxié. Le silicium étant transparent dans le MIR, il peut suffire pour transporter la lumière jusque dans la cellule.

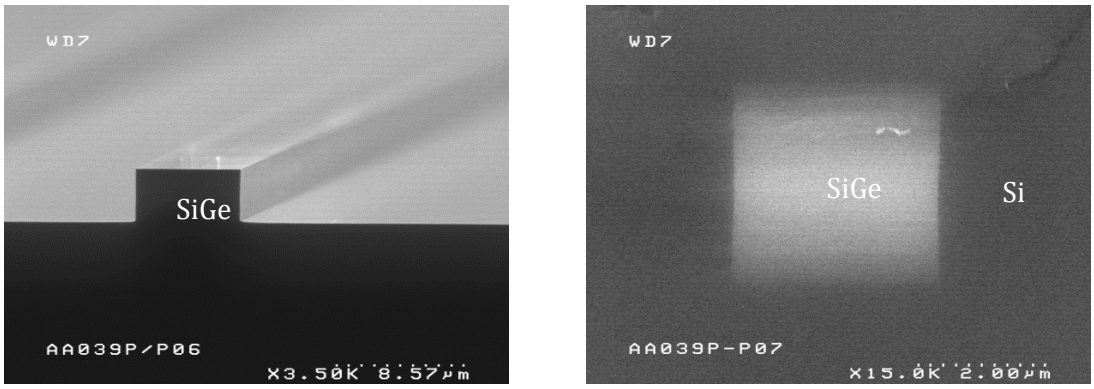


Figure 3.20 – Photographies d'un guide d'onde fabriqué en utilisant un gradient de composition de SiGe pour la transmission dans le MIR avec de faibles pertes.

Le second moyen de transport de la lumière est l'utilisation d'un circuit photonique de type multiplexeur/démultiplexeur en longueur d'onde (AWG pour *arrayed waveguide grating*). Ce circuit intégré permet de transmettre plusieurs signaux de différentes longueurs d'onde vers une seule sortie. C'est ce que l'on appelle le multiplexage. Le démultiplexage consiste en l'effet inverse, où on souhaite séparer les signaux. La Figure 3.21 montre un exemple de démultiplexage d'une source polychromatique.

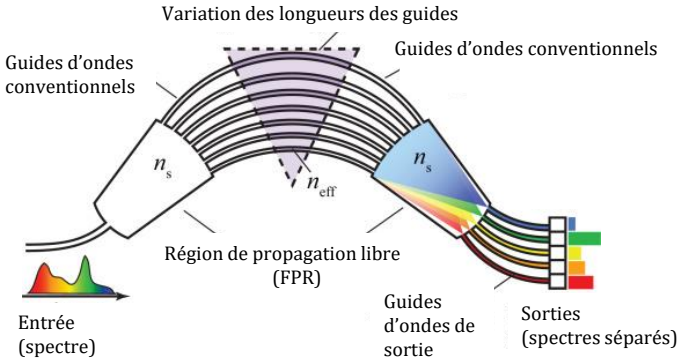
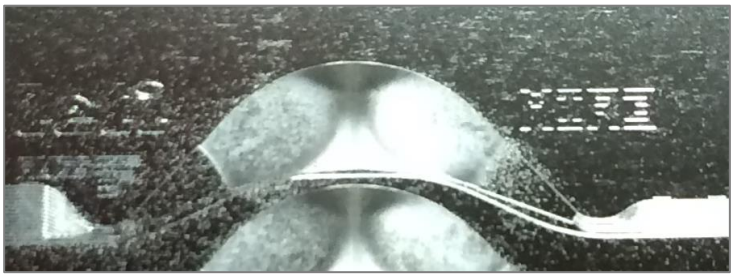
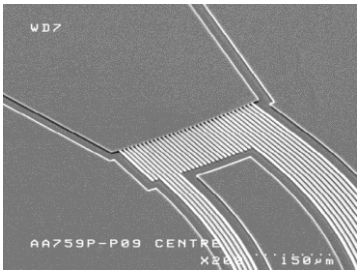


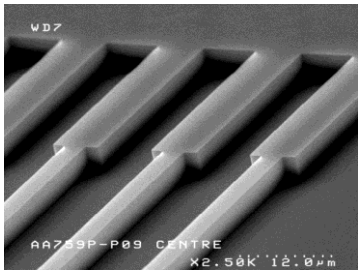
Figure 3.21 – Représentation d'un AWG avec ses différents éléments constitutifs. Ce cas de figure est le démultiplexage d'une source pour la décomposer en plusieurs sources de longueur d'onde différente [112].

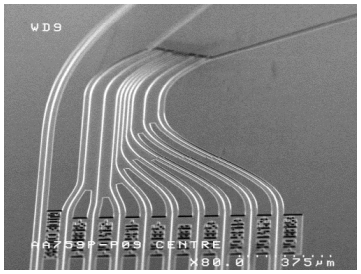
On retrouve sur la Figure 3.22 une photographie d'un AWG fabriqué au CEA LETI ainsi que des images par microscopie électronique à balayage (MEB) prises lors de la fabrication. La nature des guides d'onde des AWG est également un alliage de SiGe à gradient de composition.



(a)







(b) (c) (d)

Figure 3.22 – Photographie d'un AWG conçu au CEA LETI (a) et clichés pris par MEB d'une région de propagation libre (b), du début des guides d'onde (c) et des sorties du multiplexeur (d).

L'étape suivante consiste à intégrer les lasers et l'AWG sur un même substrat de silicium. De cette manière le couplage entre la barrette de QCL avec les entrées de l'AWG serait optimal. Cette opération n'a pas encore pu être menée à terme mais le III-V Lab. a travaillé sur un premier couplage entre une barrette de QCL et des guides d'onde [113], en alignant

précisément les sorties laser d'une barrette de QCL et les entrées d'un AWG sur un banc optique (cf. Figure 3.23).

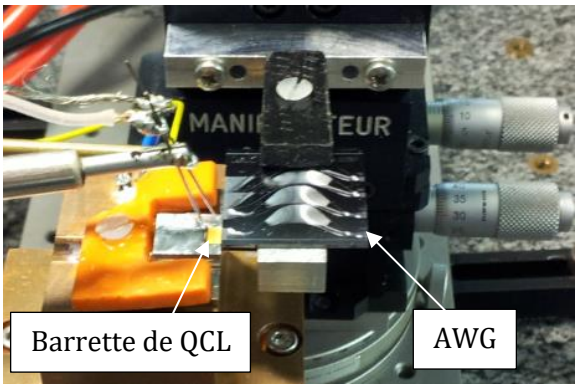


Figure 3.23 – Montage couplant une barrette de QCL avec un AWG.

La sortie de l'AWG peut être placée en face d'une cellule photoacoustique. Dans le cadre d'une intégration totale du système de mesure sur une même puce, la cellule est conçue dans du silicium et le couplage entre celle-ci et les sorties de l'AWG est simplifié.

3.5.2. Cellule photoacoustique conçu par empilement de wafers de silicium

3.5.2.1. Conception de la cellule photoacoustique

Nous avons pu remarquer dans l'état de l'art que certaines cellules ont été réalisées dans du silicium [67]. Cependant, la cellule choisie pour la miniaturisation n'est pas une cellule résonante classique excitant le premier mode longitudinal de la cellule. Aucune cellule de type DHR n'a encore été miniaturisée dans du silicium.

Le brevet européen déposé conjointement par le CEA, l'Université de Reims Champagne-Ardenne et le CNRS en 2011 [114] expose une solution pour concevoir une cellule DHR sur silicium en utilisant les techniques de dépôt, de lithographie et de gravure. La construction de la cellule nécessite au moins deux *wafers* mais le nombre de trois *wafers* a été retenu pour faciliter la réalisation des éléments constituants la cellule. La Figure 3.24 représente en vue de dessus le masque de conception du capteur complet avec en violet les contours des chambres et en vert les capillaires les connectant. On retrouve les conduits d'entrée et de sortie de gaz en carrés orange. Les poutres résonantes (traits orange fins), sont associées aux chambres (il y a deux poutres résonantes, donc deux nano-jauges piézo-résistives par chambre pour la détection de l'onde de pression) et on observe des évents pour ces poutres (carrés blancs). Les pistes et les *pads* de connexion servant à polariser les nano-jauges piézo-résistives et à mesurer le signal électrique du pont de Wheatstone sont dessinés en vert. Enfin, sont représentés en mauve des guides d'onde en face de chaque chambre.

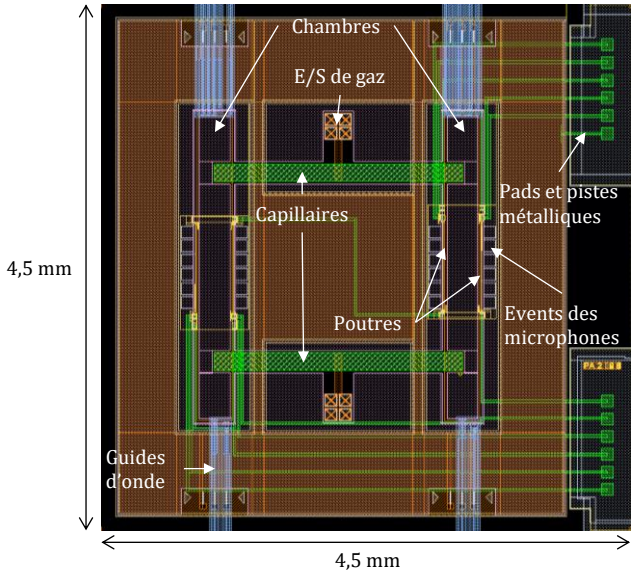


Figure 3.24 – Vue de dessus sous logiciel de conception de microélectronique de la cellule photoacoustique complète avec les chambres, capillaires, entrée et sortie de gaz, guides d'onde en silicium/germanium, les poutres résonantes et leurs évents, les piste métalliques ainsi que les pads de connexion.

Pour concevoir cette cellule, on retrouve dans un premier wafer le détecteur acoustique MEMS et les conduits d'alimentation en gaz, dans un deuxième les chambres de la cellule ainsi que des guides d'onde en SiGe et dans un troisième wafer les capillaires. La Figure 3.25 montre de manière schématique l'empilement des trois *wafers* qui constituent la cellule µ-PA.

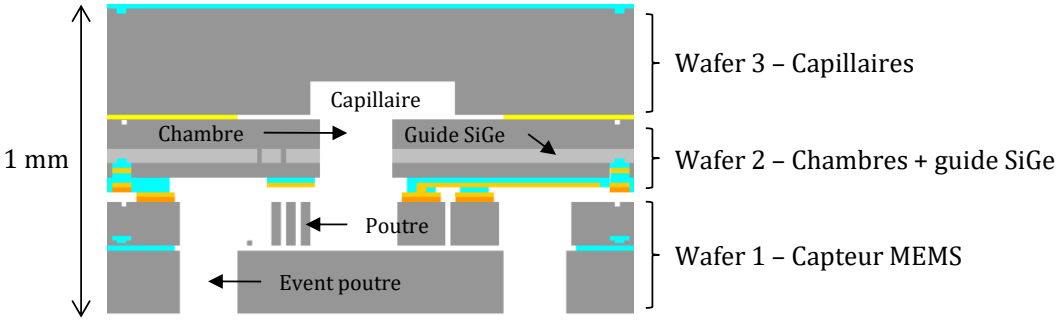


Figure 3.25 – Schéma de l'empilement technologique des trois wafers pour constituer la cellule µ-PA DHR avec son capteur MEMS.

Le premier wafer constitue le module de détection de l'onde acoustique. C'est dans cette plaque que l'on conçoit les microphones MEMS capables de résonner à la fréquence de résonance de la cellule µ-PA. Le nombre de poutres résonantes est variable et peut aller de une à quatre par chambre de la cellule. Une cellule peut alors comporter au total huit poutres de 740 µm de longueur. Afin que la pression initiale dans la cellule s'équilibre avec la pression atmosphérique, des évents sont disposés d'un côté du wafer tandis que l'autre côté est connecté aux chambres. De plus, on retrouve dans ce wafer les conduits qui permettent d'alimenter en gaz la cellule DHR. Ces conduits sont constitués de quatre parallélépipèdes de

section égale à 100 µm x 100 µm. Ils traversent ce wafer ainsi que le second afin d'être connectés aux capillaires. Les conduits ne peuvent pas être faits d'un seul parallélépipède car la gravure étant trop profonde, elle pourrait affecter la forme des conduits.

Le second wafer porte les chambres et les guides d'onde. La taille de ces chambres a été définie en faisant une homothétie des dimensions (40 fois plus petites) de la cellule macroscopique du GSMA de 1999 [8] mais avec des formes carrées car les gravures ne permettent que de faire des arêtes verticales. La section des chambres est de 300 µm x 300 µm et leur longueur de 2,6 mm. Les capillaires, de longueur 2,1 mm, possèdent une section plus importante que ce que donnerait l'homothétie de départ. Car dans ce cas, l'opposition de phase entre les signaux ne serait pas optimale. En effet, nous avons démontré que la section des capillaires influe sur l'opposition de phase [83]. Pour une cellule dont les capillaires ont une section de 50 µm x 50 µm, les simulations numériques nous montrent que la cellule ne possède pas de résonance de type Helmholtz. En effet, les signaux des microphones A et B ont une opposition de phase très faible, autour de 0,92 rad, comparée à l'opposition de phase des signaux d'une cellule dont les capillaires ont une section de 150 µm x 150 µm : 2,70 rad d'opposition de phase à la résonance d'Helmholtz.

Pour la même raison que les conduits d'alimentation en gaz, il n'est pas possible de graver la totalité d'un wafer de silicium sur une longueur aussi importante. On procède donc en trois étapes. La première étape est la création des guides à gradient d'indice de germanium encapsulé dans du silicium. On effectue ce processus sur toute la longueur des chambres. Ensuite on grave sur l'épaisseur complète du wafer les chambres de dimensions 2,6 mm par 300 µm. La seconde étape consiste à sceller ce wafer avec le précédent contenant les MEMS à l'aide d'un cordon de scellement. Cette couche peut être métallique (aluminium/germanium, épaisseurs respectives de 400 nm et 200 nm ou en or, épaisseur 800 nm) permettant un scellement eutectique avec le Si ou encore une couche polymère de typiquement 1 µm d'épaisseur. Cette étape de scellement est cruciale dans le bon fonctionnement de la cellule car c'est ici que les chambres sont connectées aux poutres résonantes. En dernière étape on amincit l'ensemble des deux *wafers* jusqu'à obtenir des chambre d'épaisseur égale à 300 µm.

Le troisième wafer contenant les capillaires est le plus aisé à réaliser. Il suffit de graver sur une profondeur de 150 µm des tranchées de largeur égale à 150 µm et de 2,1 mm de longueur avec un entraxe des capillaires de 2,1 mm. Il n'est pas nécessaire d'amincir ce wafer sauf si l'ensemble des plaques doit respecter pour des raisons technologiques une contrainte sur l'épaisseur totale, auquel cas une étape d'amincissement est à prévoir. On scelle par le procédé explicité précédemment ce 3ème wafer avec l'ensemble des deux autres *wafers*. On obtient un ensemble final de trois *wafers* pour une épaisseur de l'ordre du mm.

Avec les dimensions de chambres et capillaires choisies, les simulations numériques prédisent une fréquence de résonance autour de 20 kHz. Une conception particulière des poutres est donc nécessaire afin qu'elles résonnent à ces fréquences.

3.5.2.2. Détection acoustique par nano-jauges piézo-résistives

Chaque chambre peut avoir une, deux ou quatre poutres pour détecter la différence de pression entre la chambre et l'extérieur. Pour obtenir la tension reliée à la contrainte de la ou des nano-jauges, on utilise un pont de Wheatstone. Nous allons reprendre le schéma électrique défini dans le Chapitre 1 (cf. Figure 3.26).

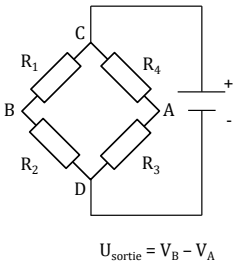


Figure 3.26 – Schéma électrique d'un pont de Wheatstone correspondant à quatre nano-jauges associées à une chambre de la cellule photoacoustique.

Afin de mesurer la tension U_{sortie} correspondant à la contrainte appliquée sur la ou les nano-jauges, on utilise un pont diviseur de tension aux points A et B. Les potentiels sont déterminés en fonction de la tension $U_0 = V_C - V_D$. Nous pouvons faire face à trois cas de figure pour la mesure de l'onde acoustique dans la cellule µ-PA.

Cas d'une jauge active

Dans le cas où l'on a une seule nano-jauge active, on a soit R_1 soit R_3 qui subit une variation de charge. Si l'on choisit R_1 comme la charge qui varie on peut écrire $R_1 = R + \Delta R$, et $R_2 = R_3 = R_4 = R$ pour les nano-jauges inactives. On mesure alors une tension de sortie de :

$$U_{sortie} = U_0 \frac{\Delta R/R}{2(2 + \Delta R/R)} \tag{3.1}$$

Cas de deux jauges actives

Si l'on a deux nano-jauges actives sur une chambre, celles-ci subissent une différence de charge. On a donc $R_1 = R_3 = R + \Delta R$ et $R_2 = R_4 = R$ pour les jauges inactives. La tension aux bornes du pont de Wheatstone est alors de :

$$U_{sortie} = U_0 \frac{\Delta R/R}{2 + \Delta R/R} \tag{3.2}$$

Cas de quatre jauges actives

Le dernier cas consiste à avoir les quatre nano-jauges actives, donc quatre poutres résonantes par chambre pour détecter l'onde de pression. L'ensemble des résistances des jauges subit alors une différence de charge : $R_1 = R_3 = R + \Delta R$ et $R_2 = R_4 = R - \Delta R$. On trouve alors une valeur de tension aux bornes du pont de :

$$U_{sortie} = U_0 \frac{\Delta R}{R} \tag{3.3}$$

On remarque que plus il y a de nano-jauges actives, plus la tension aux bornes du pont de Wheatstone sera importante pour une onde de pression de même amplitude. En outre, plus il y a de nano-jauges actives, plus la sensibilité générale du capteur sera améliorée et donc les performances du système. Selon les calculs des concepteurs, il est possible d'atteindre une sensibilité de 53 mV/Pa pour 4 poutres résonantes à 18,3 kHz par chambre en effectuant un calcul analytique. Notons cependant que la réalisation nécessite une très bonne stabilité de la technologie pour que les nano-jauges aient exactement la même sensibilité.

Le signal de la ou des nano-jauges est bruité notamment par le bruit Brownien (d'origine thermomécanique). Aux fréquences de résonance visées autour de 20 kHz, ce bruit est prépondérant devant les bruits de Flicker, de Johnson et électronique. Ce bruit augmente en $\sqrt{n}$ avec n le nombre de jauges actives. Etant donné que le signal augmente suivant n, le rapport signal à bruit augmente en $\sqrt{n}$. Il y a donc un intérêt à utiliser 4 jauges actives pour faire la mesure photoacoustique.

3.5.3. Alimentation et lecture

Le signal détecté par les microphones est traduit en tension. Ce signal est enregistré à la fréquence de modulation du laser et il existe d'autres signaux aux autres fréquences détectées par le microphone. Il faut s'affranchir de ces fréquences parasites afin de ne conserver que celle qui nous intéresse. Une détection synchrone, ou *lock-in amplifier*, permet de se synchroniser sur une fréquence donnée afin de ne conserver que la composante continue du mode fondamental du signal. Avec un filtre passe-bas, on filtre les autres harmoniques et donc on limite la bande d'intégration du bruit.

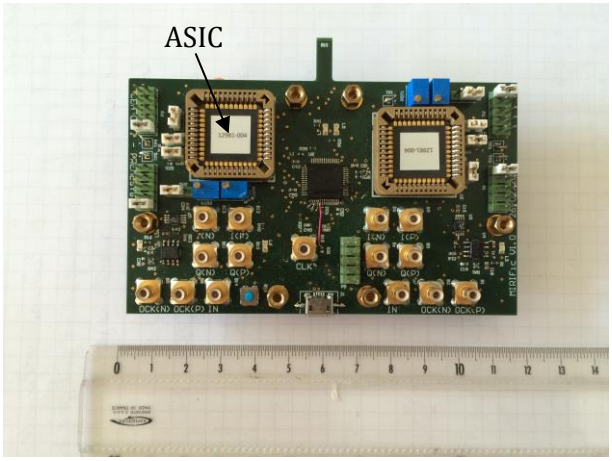


Figure 3.27 – Photographie de la carte de test de l'ASIC adapté à la mesure photoacoustique avec la cellule µ-PA. Deux circuits permettent de traiter les signaux issus de chacune des deux chambres.

Le département architecture, conception et logiciels embarqués du CEA LETI a conçu un ASIC pour la cellule photoacoustique. Ce circuit est présenté en Figure 3.27 ci-dessus. Cet ASIC réagit de manière spécifique aux fréquences de résonance entre 15 kHz à 20 kHz. Ce circuit intégré polarise également les nano-jauges.

Le faible encombrement de cette carte spécifique qui traite le signal de la µ-PA est un atout majeur qui permet de rester dans la lignée de la miniaturisation du système de spectroscopie photoacoustique. Notons de plus que, dans l'état actuel, la taille de la carte de traitement n'a pas été optimisée et que l'ASIC peut être placé dans un boitier de plus petite taille. Ce système développé au CEA LETI nécessite une alimentation de 5 V avec un port d'entrée micro-USB. Les détections synchrones utilisées en laboratoire demandent une place bien supérieure et une alimentation de 220 V.

3.5.4. Une réalisation technologique délicate

Tous ces éléments technologiques de pointe ont été réalisés dans le but de créer une intégration hybride du système spectroscopique. Bien que la réalisation de la barrette de QCL et son couplage avec l'AWG soit une étape importante, qui a montré des résultats encourageants, la fabrication de l'ensemble cellule photoacoustique avec le capteur MEMS a été délicate.

La réalisation du wafer comportant le capteur MEMS a présenté des difficultés. L'architecture consistant à obtenir des poutres en treillis de 7 µm de hauteur en suspension dans un conduit de 10 µm de hauteur demande une maitrise parfaite des procédés de lithographie et de gravure. Afin de mieux illustrer nos propos, quelques résultats technologiques vont être présentés dans ce qui suit. Pour réaliser la poutre en silicium, on part d'un substrat SOI (pour *Silicon on Insulator*) comportant une couche fine de silicium

monocristallin sur une couche d'oxyde. On réalise des étapes de lithographie et de gravure de la couche fine afin de structurer les nano-jauges piézo-résistive. Après quelques étapes de préparation, on réalise une épitaxie épaisse de silicium, jusqu'à obtenir l'épaisseur voulue correspondant à la hauteur de la poutre vibrante. On grave ensuite cette couche de Si après une étape de lithographie protégeant avec de la résine les poutres pour obtenir le treillis. La Figure 3.28 montre la réalisation de poutre et de nano-jauge en contact entre le bâti et la base de la poutre.

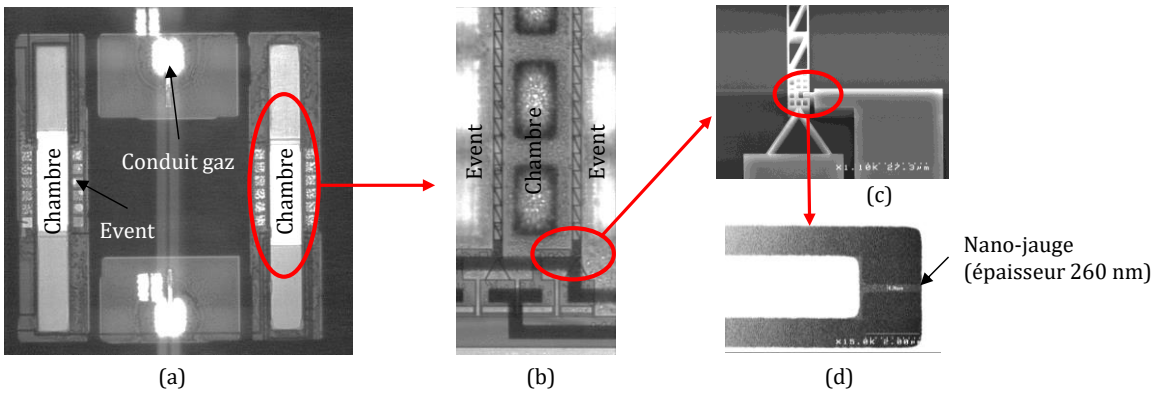
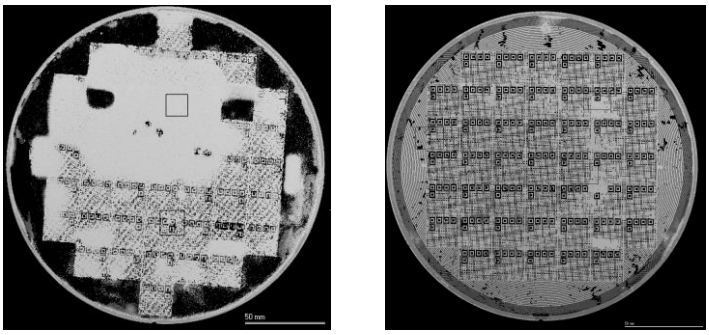


Figure 3.28 – Images des poutres résonantes, 2 poutres par chambre, autour des chambres avec leur évents et les conduit d'alimentation en gaz (a), agrandissement sur la base d'une poutre avec mise en évidence de la structure en treillis et des contacts électriques en noir (b), visualisation MEB de la base d'une poutre (c) et d'une nano-jauge d'épaisseur 260 nm (d).

Les nano-jauges sont connectées à des pistes métalliques jusqu'à des *pads* de connexion accessibles à l'extérieur de la puce. Ces pistes sont déposées sur le 2ème wafer qui comprend les chambres et les guides d'onde SiGe. Le wafer du capteur et le wafer des chambres sont scellés avec un cordon constitué de 800 nm d'or pour connecter les pistes des deux *wafers*. Seul un faible nombre de *wafers* a pu être scellé correctement. Cette étape de scellement est une étape primordiale car, si le scellement n'est pas réalisé correctement, les contacts des jauges peuvent être court-circuités et leur fonctionnement devient impossible.

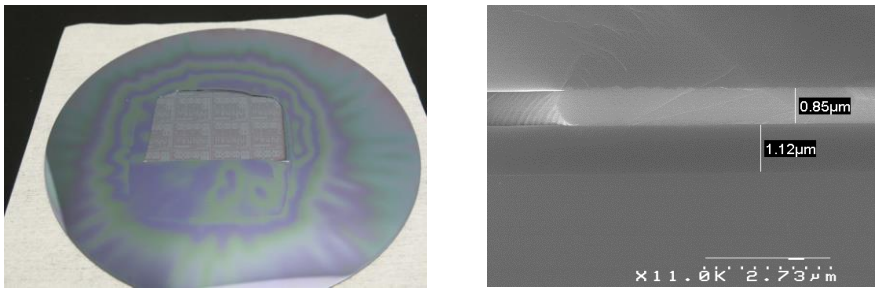
La Figure 3.29 représente le résultat de deux scellements avec deux masques différents. Ces masques ont pour objectif de définir le dépôt de la couche d'or sur l'ensemble du wafer (on retrouve sur un même wafer des dizaines de puces identiques). On observe sur la photographie (a) le résultat d'un scellement avec l'utilisation d'un masque dont la disposition des motifs n'était pas optimale. Sur la photographie (b), le scellement a été mieux réalisé avec un masque redessiné. Cette étape de scellement est critique pour le bon fonctionnement de la puce.



(a) (b)

Figure 3.29 – Photographie du résultat du scellement en utilisant un premier masque dégradant le scellement (a) et un second masque plus adapté (b). Les motifs en noirs attestent d'un bon scellement.

A partir de l'ensemble *wafers* 1 et 2, il faut effectuer l'étape d'amincissement, appelé également *grinding*, du wafer 2 contenant les chambres. On place l'ensemble des plaques dans une machine dédiée et, par un effet de friction sur le wafer des chambres, on amincit progressivement la plaque de silicium. Il n'est pas possible d'amincir de plus de la moitié de l'épaisseur d'un wafer car dans ce cas le wafer ne tiendrait plus en place dans la machine. Les *wafers* mis à la disposition pour concevoir les chambres font 725 µm ou 500 µm d'épaisseur. La technique de *grinding* s'applique à l'ensemble de la plaque, elle ne peut pas s'effectuer localement. L'utilisation de *wafers* de 725 µm peut poser problème car il est nécessaire d'amincir de plus de la moitié de l'épaisseur du wafer si l'on souhaite atteindre une hauteur de chambre de 300 µm. L'utilisation de *wafers* de 500 µm d'épaisseur est une bonne alternative car il est possible de réduire l'épaisseur de 200 µm. Cependant, lors de la procédure d'amincissement, des fissures sur la surface des *wafers* peuvent apparaitre. Les dispositifs présents sur les plaques se retrouvent donc endommagés (cf. Figure 3.30). De plus, il est impossible de poursuivre la procédure de fabrication de la cellule car le second scellement avec le dernier wafer se révélerait impossible.



(a) (b)

Figure 3.30 – Photographie et image MEB de scellements avec mise en évidence de fissures à la surface de l'ensemble des wafers (a) et scellement non-optimal présentant des bulles d'air (b).

Une fois cette étape d'amincissement effectuée, on libère les poutres en utilisant du fluorure d'hydrogène (HF) en phase gazeuse pour éviter qu'elles ne se collent à la surface

inférieure ou supérieure du conduit. Cette étape de libération a rendu un grand nombre des poutres inutilisables car, malgré le fait que le HF ait été utilisé en phase gazeuse, les poutres se sont tout de même collées et ont été rendues invalides pour l'utilisation du capteur. La dernière étape consiste au scellement du 3ème wafer sur l'ensemble des deux premiers *wafers* pour fermer les chambres.

3.5.5. Couplage entre le guide d'onde et la cellule photoacoustique

La mise en œuvre du système complet s'avère être une étape délicate. Quand bien même la réalisation de la cellule avec ses poutres résonantes aurait été réussie, le couplage entre le laser et l'AWG ainsi que celui entre l'AWG et la cellule photoacoustique sont deux tâches qui doivent être maitrisées afin de ne pas faire subir de pertes optiques durant le trajet du faisceau.

A la sortie du guide d'onde qui introduit la lumière dans la chambre, le faisceau laser est divergent du fait de la diffraction, la cellule photoacoustique doit être positionnée juste à la sortie du circuit photonique pour que toute la lumière puisse entrer dans la cellule. Le silicium est un matériau transparent dans le MIR. Lorsque le faisceau laser entre dans la cellule, celui-ci éclaire l'entrée de la cellule. Du fait qu'il est fortement divergent et que le silicium est transparent, la lumière est transmise à travers le matériau dans lequel la cellule est conçue. Cette lumière perdue par transmission peut atteindre la seconde chambre de la cellule qui est censée ne pas recevoir de lumière. Il y a donc excitation du gaz dans la deuxième chambre ce qui créé donc des interférences pour l'obtention d'un régime différentiel d'Helmholtz. Ce phénomène est également appelé diaphonie, ou *crosstalk*. Nous avons montré par simulations numériques que si un faisceau divergent, comme celui d'un QCL d'1 mW de puissance optique, entre dans une chambre, excitant un gaz dont le coefficient d'absorption est de $\alpha = 0{,}1\ cm^{-1}$, il y a 4,7 µW déposé dans cette chambre et 0,29 µW déposé dans la seconde chambre par transmission dans le silicium [83]. Le reste de la puissance injectée est perdu par transmission dans le silicium du fait que ce matériau est transparent dans le MIR. Le ratio d'énergie déposé dans les deux chambres est de 6 %. Ce *crosstalk* réduit le signal photoacoustique de 7 % par rapport au cas où il n'y aurait pas de lumière qui exciterait le gaz dans la seconde chambre. Le confinement de la lumière n'est donc pas optimum mais cette diminution n'est pas critique pour générer un signal photoacoustique.

Pour pallier ce problème de confinement, des solutions existent et permettent de déposer plus de lumière dans la cellule. Elles ont fait l'objet d'un brevet français que nous avons déposé en 2014 [115]. Celui-ci porte sur le confinement de la lumière. Il est possible d'appliquer une couche d'un matériau réfléchissant (comme l'or) sur les surfaces intérieures de la chambre éclairée afin de permettre de multiples réflexions du faisceau laser dans la

chambre. Le confinement du faisceau lumineux est amélioré verticalement grâce à un réseau gravé dans le guide qui permet de diffracter le faisceau lumineux dans une direction spécifique vers les couches réflectrices qui permettent de confiner le faisceau lumineux dans la chambre. De cette manière, le faisceau laser possède une plus grande longueur d'interaction et il est possible de gagner en performance.

3.6. Conclusion

La cellule miniaturisée a fait l'objet d'une étude paramétrique afin de connaitre son comportement lorsque la géométrie est modifiée. Plus les chambres possèdent des sections petites, plus le signal photoacoustique est important, ainsi que l'opposition de phase entre les signaux des microphones. De même en augmentant la longueur des chambres, le signal photoacoustique augmente. La position des capillaires permet d'améliorer l'amplitude du signal, mais au détriment de l'homogénéité de la pression dans les chambres. Il y a donc un compromis à faire pour trouver la conception optimale de la cellule µ-PA.

La diminution de taille est donc favorable à l'augmentation du signal photoacoustique. De plus, la création du signal acoustique n'est pas sensible à la manière dont l'énergie d'excitation est déposée dans la cellule. Une cellule DHR a été réalisée en vue de son intégration avec sa source laser, des guides d'onde et les microphones sur un même substrat de silicium. Les techniques MEMS exploitées en salle blanche permettent potentiellement la création des différents objets constituant le système. Les cellules photoacoustiques sorties de fabrication ne sont cependant pas fonctionnelles à cause de divers problèmes technologiques qui sont apparus lors de la réalisation. Le processus de fabrication d'une puce µ-PA consiste en 185 étapes technologiques. 240 *wafers* ont été utilisés afin d'effectuer des tests sur l'ensemble des étapes de fabrications et 100 autres *wafers* ont servi à la réalisation de puces potentiellement fonctionnelles. Seuls 7 *wafers* ont pu être testés mais aucun test acoustique fonctionnel ne s'est révélé positif pour l'utilisation des puces µ-PA. A partir du retour d'expériences obtenu lors de la fabrication de cette cellule sur silicium, la conception d'une autre génération de cellule est en cours de développement à l'institut LETI.

L'échec temporaire de la réalisation de la cellule millimétrique nous a incités à nous tourner vers d'autres techniques de fabrication permettant de produire et tester rapidement des cellules photoacoustiques miniaturisées à l'échelle centimétrique. Ces cellules sont présentées dans le prochain chapitre.

Chapitre 4. Développement de cellules photoacoustiques miniaturisées

La fabrication de la cellule photoacoustique sur silicium n'ayant pas abouti, nous nous sommes tournés vers une fabrication alternative à l'échelle centimétrique. La cellule photoacoustique peut être conçue dans différents matériaux comme nous avons pu le remarquer dans le Chapitre 1. L'acier inoxydable est un matériau idéal pour la fabrication de cellules étant donné son excellent état de surface, qui permet une faible adsorption de molécules aux parois, et sa facilité à être usiné.

Le reste des composants constituant le système complet a été également revu afin d'être adapté à la taille de la cellule. Les microphones MEMS commerciaux sont adaptés aux cellules de cette taille. Les microphones de petite taille, possédants une bonne sensibilité, disponibles sur le marché sont des microphones MEMS. La lecture et l'amplification par l'ASIC n'est pas optimisé pour les microphones MEMS, il faut également le remplacer par un circuit de lecture classique. De plus, une détection synchrone permet d'isoler le signal photoacoustique à la fréquence de modulation du laser.

Nous détaillerons dans les paragraphes suivants le choix du microphone puis les méthodes de réalisation des cellules miniaturisées : l'empilement de feuilles de métal et la fusion de poudres métalliques.

4.1. Détection acoustique par microphones MEMS

4.1.1. Avantage des microphones MEMS

La détection acoustique ne pouvant s'effectuer par des nano-jauges piézo-résistives, il a été nécessaire de choisir un autre type de microphones. Nous nous sommes orientés vers des microphones MEMS. Le coût de fabrication de ce type de microphones est faible du fait

que cette fabrication s'effectue avec une forte production grâce aux techniques de la microélectronique. De plus, ce type de microphone est en plein développement et ses performances continuent à être améliorées.

Le microphone MEMS choisi est un modèle du fabricant Knowles monté en *top-port* (référence fabricant : SPU0409HDH-PB). La Figure 4.1 représente le microphone en perspective avec ses côtes. La face du dessus correspond à celle contenant le port acoustique, la face opposée contient les contacts de connexion. Le principal avantage des microphones *top-port* est qu'une fois le microphone placé au-dessus de la chambre, il est facile de souder des fils sur les contacts du microphone. Dans le cas du *bottom-port*, il est nécessaire de souder un PCB avec un trou afin que le port acoustique ne puisse être obstrué et qu'il puisse être relié à la chambre.

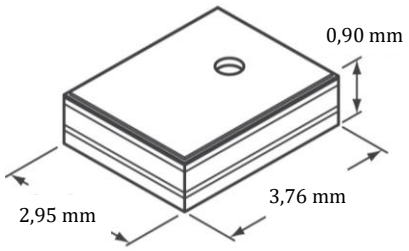


Figure 4.1 – Représentation en 3D du microphone MEMS Knowles utilisé.

Les spécifications acoustiques et électriques de ce microphone sont présentées sur la Figure 4.2. Sa sensibilité de ce microphone est de -42 dBV/Pa, ce qui correspond à 7,94 mV/Pa.

TEST CONDITIONS: 23 ±2°C, 55±20% R.H., $V_{DD}(min) < V_{DD} < V_{DD}(max)$, no load, unless otherwise indicated

Parameter	Symbol	Conditions	Min	Typ	Max	Units
Supply Voltage[1]	V_{DD}		1.5	-	3.6	V
Supply Current[1,2]	I_{DD}		-	145	190	µA
Sensitivity[1]	S	94 dB SPL @ 1 kHz	-45	-42	-39	dBV/Pa
Signal to Noise Ratio	SNR	94 dB SPL @ 1 kHz, A-weighted	-	59	-	dB(A)
Total Harmonic Distortion	THD	94 dB SPL @ 1 kHz, S = Typ, R_{load} > 2 kΩ	-	-	1	%
Acoustic Overload Point	AOP	10% THD @ 1 kHz, S = Typ, V_{DD} = 3.6V, R_{load} > 2 kΩ	115	-	-	dB SPL
DC Output		V_{DD} = 1.5V	-	0.84	-	V
Output Impedance	Z_{OUT}	@ 1 kHz	-	-	100	Ω
Directivity			Omnidirectional			
Polarity		Increasing sound pressure	Decreasing output voltage			

[1] 100% tested.

[2] Maximum specifications are measured at maximum V_{DD}. Typical specifications are measured at V_{DD} = 1.8V.

Figure 4.2 – Spécifications acoustiques et électriques du microphone Knowles SPU0409HD5H-PB (extrait de la fiche technique).

4.1.2. Filtrage et lecture

Afin de s'affranchir du bruit à basses fréquences, qui peut perturber la mesure photoacoustique, il est possible de concevoir un circuit intégré (PCB pour *printed circuit board*) permettant de filtrer ces basses fréquences et de laisser passer les hautes fréquences.

Pour commencer, on peut placer sur ce PCB un condensateur de découplage, $C_1 = 1\ \mu F$, entre le *pad* d'alimentation du microphone et la masse afin d'évacuer les harmoniques de haute fréquence et afin de sécuriser le circuit par rapport à l'environnement électromagnétique dans lequel il est utilisé. On limite ainsi les perturbations électromagnétiques.

Concernant le filtre, il faut mettre en sortie du microphone un condensateur en série et une résistance en parallèle avec la masse. Le circuit électronique associé est présenté sur la Figure 4.3. Les parasites liés au réseau électrique à la fréquence de 50 Hz peuvent être supprimés en définissant une fréquence de coupure f_c :

$$f_c = \frac{1}{2\pi R_2 C_2} \tag{4.1}$$

En choisissant $R_2 = 10\ k\Omega$ et $C_2 = 0{,}1\ \mu F$, on obtient une fréquence de coupure de 159,15 Hz. Cette valeur est largement supérieure à la valeur de 50 Hz.

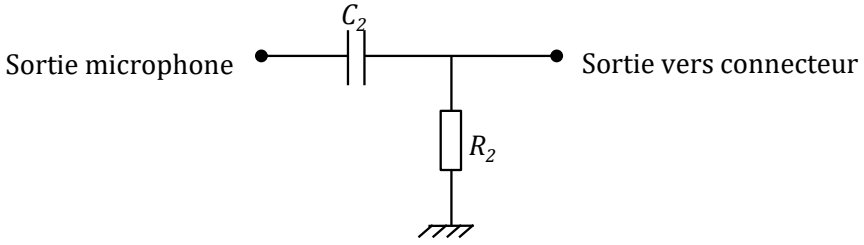


Figure 4.3 – Schéma électrique d'un filtre passe-haut pour le filtrage des fréquences parasites.

Le PCB permet donc de filtrer le signal des microphones, signal à amplifier, et d'alimenter ceux-ci par l'intermédiaire de connecteurs coudés de type SMA ou SMB (les deux types ont été utilisés dans la fabrication des prototypes). Le schéma électrique complet du PCB avec une représentation du microphone est présenté sur la Figure 4.4.

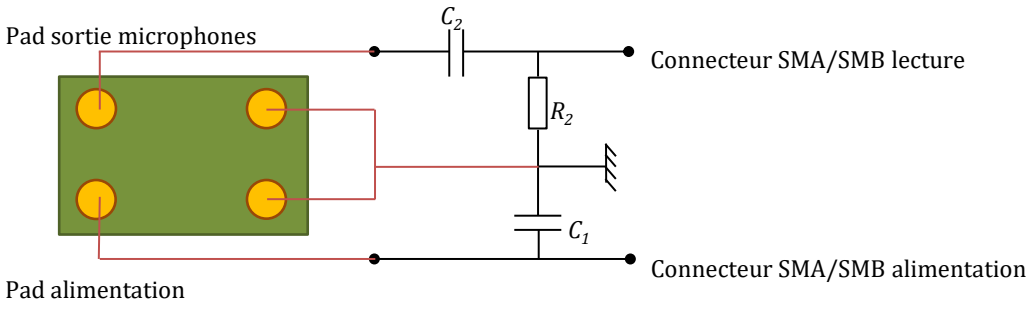


Figure 4.4 – Schéma électrique du PCB avec représentation en vue de dessous d'un microphone MEMS de type top-port.

A la sortie du PCB, on collecte le signal photoacoustique par le connecteur SMA/SMB de lecture avec une détection synchrone, qui amplifie le signal. L'autre connecteur permet d'alimenter avec des batteries le microphone pour assurer son fonctionnement. La Figure 4.5 ci-dessous montre une photo du PCB réalisé pour la lecture et le filtrage du signal lu par le microphone MEMS.

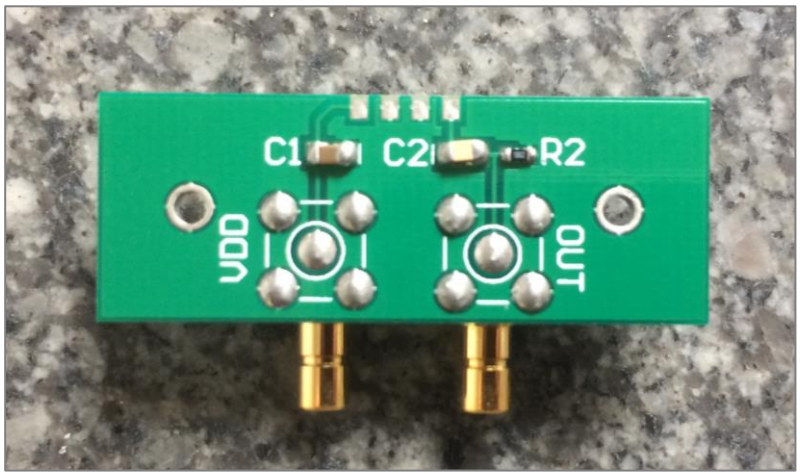


Figure 4.5 – Photographie du PCB avec le circuit d'alimentation et de filtrage des microphones MEMS.

4.2. Conception d'une cellule gravée chimiquement

4.2.1. Procédé de fabrication

La première version de la cellule photoacoustique miniaturisée, appelée mini PA v1, a été réalisée par empilement de feuilles de métal. Afin de concevoir les différents éléments constituants la cellule, à savoir les chambres, les capillaires, les conduits d'entrée et de sortie de gaz, les emplacements prévus pour l'insertion ultérieure d'un circuit photonique (dans le cadre de nos essais préliminaires, il s'agit d'un simple morceau de silicium ou de verre), pour les microphones ainsi que les trous permettant le serrage des feuilles entre-elles, la méthode

de fabrication choisie est la gravure photochimique. Une résine photosensible est déposée sur l'ensemble de la feuille. Un masque correspondant aux motifs à graver est déposé sur le substrat. Une insolation est alors appliquée à l'ensemble. Les endroits du substrat non-masqués subissent les rayons et la résine est éliminée, le reste de la résine masqué reste intact. Il s'en suit une gravure pour faire apparaitre les motifs souhaités, la résine n'étant pas impactée par la gravure. On élimine la résine afin d'obtenir la pièce finale souhaitée. La gravure s'effectue sur la moitié de l'épaisseur d'une feuille.

La technique de la photogravure permet d'éviter la déformation des pièces sur lesquelles on travaille contrairement aux méthodes de fabrication mécanique classiques où l'on applique une contrainte importante aux matériaux. Le second avantage est que l'on peut réaliser une production de moyenne quantité à un coût réduit. S'il y a des motifs sur les deux faces d'une feuille, il faut faire une gravure sur chacune des faces.

4.2.2. Réalisation

La longueur des chambres a été définie à 20 mm. Cette longueur permet d'avoir une interaction entre le laser et le gaz sur une longueur conséquente. Afin de rester dans des dimensions réalistes dans ce premier prototype, la section des chambres a été choisie à 1,5 mm x 1,5 mm. Les lasers actuels possèdent des diamètres de sortie inférieurs à cette section à l'aide de systèmes de collimation adaptés. Cela permet d'injecter aisément le faisceau laser dans la cellule.

La première moitié de la cellule est gravée dans une feuille de métal et la seconde moitié dans une autre. De ce fait, lorsque l'on assemble les feuilles l'une sur l'autre, la chambre est réalisée. Les capillaires reliant les chambres ont une section plus petite étant donné qu'ils ne sont conçus que dans une feuille de métal. La section des capillaires est de 0,75 mm x 1,5 mm. La longueur des capillaires est de 20 mm.

Les conduits d'entrée et de sortie de gaz, de 1,5 mm de diamètre, ainsi que les emplacements pour les microphones sont gravés dans la feuille contenant la moitié des chambres et les capillaires. Les emplacements pour des circuits photoniques permettant le guidage de la lumière dans la chambre sont réalisés dans la feuille contenant l'autre moitié des chambres. Les trous de serrages sont réalisés sur les deux feuilles afin d'assembler et de serrer les feuilles entre-elles. La Figure 4.6 ci-après représente la réalisation des feuilles après fabrication. Les microphones ont été collés dans leur emplacement dédié et sont donc connectés aux chambres de la cellule.

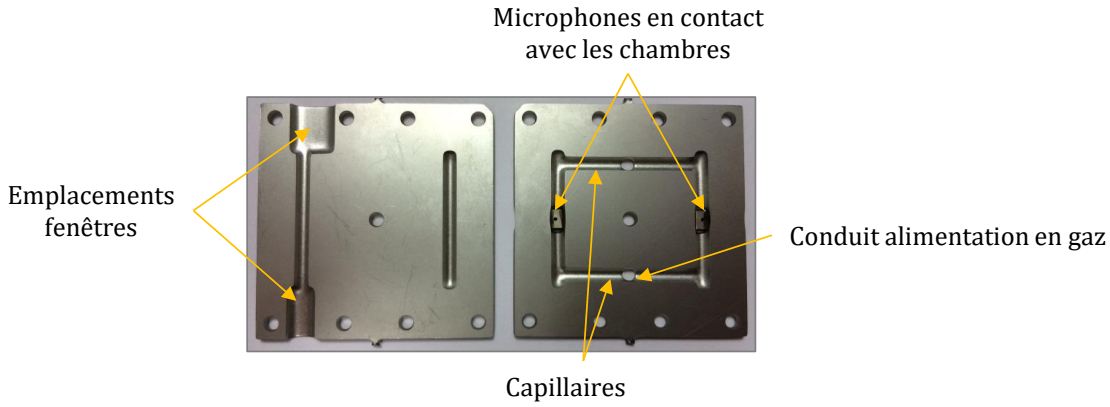


Figure 4.6 – Photographie des feuilles de métal de la cellule mini PA de première génération.

Afin d'assurer l'alimentation en gaz de la cellule photoacoustique, une pièce a été fabriquée par impression 3D. Cette pièce de géométrie spécifique aux dimensions de la cellule permet de connecter les entrée et sortie de gaz avec des tuyaux en élastomère thermoplastique (Tygon S3 de Saint-Gobain) de diamètre intérieur 2,4 mm et de diamètre extérieur de 4 mm (cf. Figure 4.7). Un joint torique est disposé entre cette pièce et la feuille supérieure de la cellule afin d'assurer une étanchéité de cette dernière avec l'extérieur.

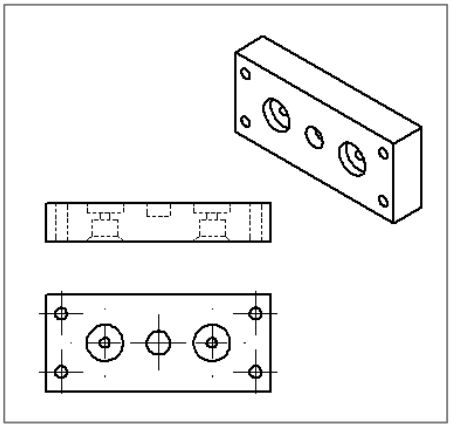


Figure 4.7 – Dessin de définition de la pièce d'alimentation en gaz de la cellule fabriquée par impression 3D.

L'assemblage s'effectue en plaçant les feuilles en regard l'une de l'autre puis en les serrant à un bâti. La pièce d'entrée et d'arrivée de gaz est également vissée au bâti par quatre vis. La Figure 4.8 représente la photographie de la cellule montée avec les microphones soudés à des PCB de lecture, la pièce d'impression 3D placée au-dessus de la cellule avec les arrivées de gaz (tuyaux Tygon). L'embase, ou bâti, est conçue en aluminium mais elle peut être fabriquée en polymère par impression 3D.

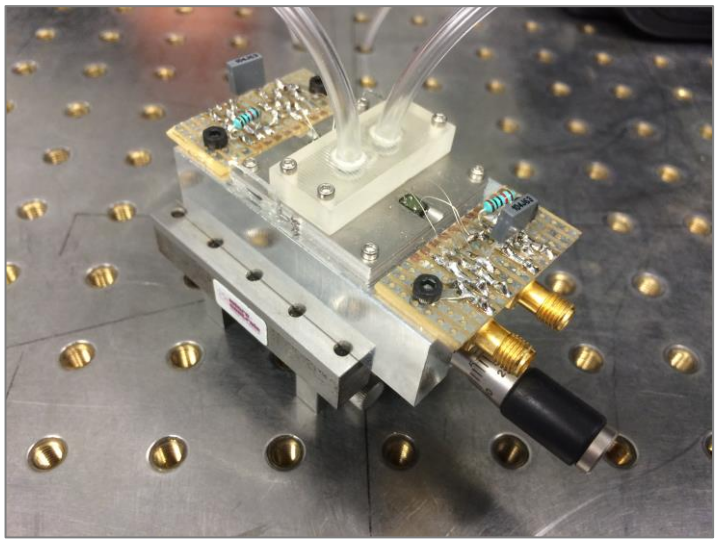


Figure 4.8 – Photographie de la cellule mini PA v1 sur son socle avec ses fenêtres en verre et la pièce d'arrivée de gaz fabriquée par impression 3D.

L'étanchéité entre les deux feuilles est assurée par la présence de graisse à vide. La graisse est inerte avec les gaz que l'on souhaite analyser. Elle suffit pour s'assurer que le gaz ne s'échappe de la cellule pendant une mesure.

4.2.3. Difficultés rencontrées

Bien que la gravure photochimique soit une méthode de fabrication précise, elle n'est pas la méthode la plus adaptée pour la fabrication qui nous intéresse. En effet, nous avons remarqué après fabrication que des sur-gravures se sont produites sur l'ensemble des pièces. Au lieu de ne graver que sur la moitié des feuilles de métal, le processus a poursuivi la gravure sur une épaisseur plus importante. De plus, les dimensions des motifs souhaités ont également été mesurées avec des valeurs supérieures à la consigne. La Figure 4.9 illustre cette sur-gravure. La largeur théorique des chambres et des capillaires est de 1,5 mm et la mesure après fabrication est de 2 mm. La longueur des chambres et des capillaires passe également de 20 mm à 21 mm.

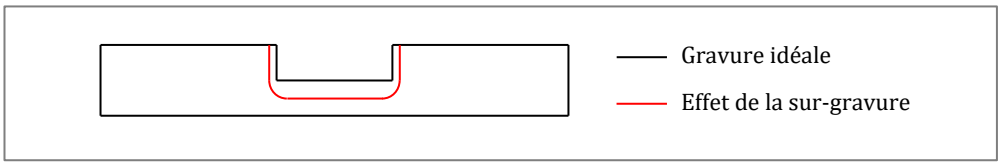


Figure 4.9 – Représentation d'une feuille gravée photo chimiquement avec la gravure idéale (noire) et avec la gravure réelle (rouge).

Outre l'agrandissement du volume de la chambre qui créé donc une diminution du signal photoacoustique et de la fréquence de résonance de la cellule, la sur-gravure a donc agrandi également les emplacements dédiés aux microphones et aux fenêtres de la cellule. Sans sur-gravures, les microphones sont tangents à la surface supérieure des chambres. Dans

les conditions réelles, ils sont toujours connectés aux chambres mais une partie des microphones se retrouve rentrer dans les chambres (cf. Figure 4.10). La fenêtre peut être placée dans son emplacement mais la courbure de ce dernier ne permet pas d'assurer un alignement rigoureux et parfait en face de la chambre. Une option de collage vertical des fenêtres, non horizontales comme initialement prévu, a été choisie pour fermer la cellule de part et d'autre de la chambre éclairée. De ce fait, on ajoute au volume de la cellule deux volumes supplémentaires qui rendent la cellule dissymétrique.

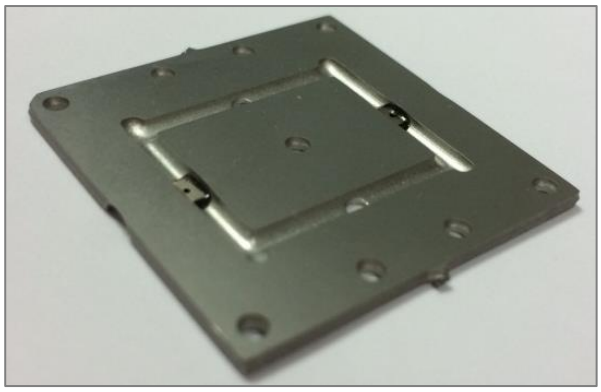


Figure 4.10 – Photographie de la feuille supérieure de la cellule mini PA v1. Les microphones, collés dans leur emplacement, sont protubérants dans les chambres au lieu d'être tangents.

4.2.4. Bilan

La cellule photoacoustique réalisée montre la possibilité de miniaturisation d'un résonateur différentiel d'Helmholtz, qui sera testé dans le Chapitre 5 de ce manuscrit. Cependant, la technique de réalisation par gravure photochimique présente une faiblesse en ce qui concerne de la fidélité des dimensions de l'ensemble des éléments. Une autre technique plus précise a été mise en œuvre pour pallier cette faiblesse : il s'agit de la découpe laser.

4.3. Conception d'une cellule découpée par procédé laser

4.3.1. Procédé de fabrication

Pour concevoir la cellule photoacoustique miniaturisée de deuxième génération, appelée mini PA v2, nous empilons de nouveaux des feuilles métalliques. La différence avec la cellule de première génération est que les éléments la constituant sont fabriqués par la découpe laser. Un laser impulsionnel de puissance de type laser à CO_2 procède à une ablation du métal. On définit tout d'abord la forme que l'on souhaite réaliser sur chacune des feuilles métalliques et le laser suit ces formes afin de réaliser ces ablations.

L'avantage de cette technique est la précision de réalisation et la fidélité des dimensions des formes et motifs que l'on souhaite réaliser. De plus, il est possible de réaliser des éléments de petite taille. La taille de la cellule est diminuée par rapport à la première version et certaines dimensions souhaitées sont de l'ordre de 300 µm. La découpe laser permettant d'obtenir de telles dimensions, elle est une technique adéquate pour la fabrication d'une cellule photoacoustique miniaturisée.

4.3.2. Réalisation

La découpe laser étant plus précise dans la fidélité des dimensions, il nous est possible de diminuer les dimensions de la cellule et de ce fait son volume. Cependant, étant donné que la découpe laser s'effectue sur l'épaisseur complète des feuilles de métal, il est nécessaire d'avoir plus de deux feuilles pour réaliser la cellule.

La première feuille de métal est le capot à la cellule. C'est la feuille inférieure de l'ensemble. Elle ne contient que des trous permettant le serrage de la cellule complète sur le bâti. L'épaisseur de cette feuille est de 0,5 mm. La deuxième feuille contient les capillaires de la cellule. Elle se positionne sur la première feuille qui ferme d'un côté les capillaires. L'épaisseur de cette feuille est de 0,5 mm. Les dimensions des capillaires sont de 20 mm pour la longueur et de 0,5 x 0,5 mm^2 pour leur section. La troisième feuille comporte les chambres de la cellule, l'emplacement du PIC ainsi que les conduits d'entrée et de sortie de gaz. L'épaisseur de cette feuille doit être de l'ordre de l'épaisseur du PIC, c'est-à-dire 0,8 mm. Les conduits se placent juste au-dessus des capillaires et leur diamètre est de 0,3 mm. Les capillaires sont fermés par la première et la deuxième feuille sauf aux intersections avec les chambres. Les chambres ont pour dimensions 20 mm pour leur longueur et possèdent une section de 0,75 x 0,8 mm^2. La quatrième feuille ferme les chambres de la cellule et elle contient les emplacements pour les microphones. Les conduits d'entrée et de sortie de gaz se poursuivent dans cette feuille. L'épaisseur de cette feuille est de 0,5 mm.

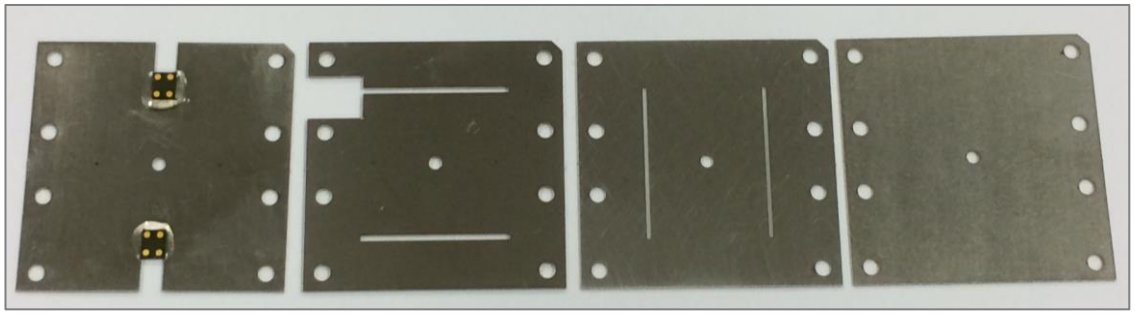


Figure 4.11 – Photographie en vue de dessus des quatre feuilles constituant la cellule mini PA v2.

L'ensemble des 4 feuilles est alors fixé par les quatre vis aux coins ainsi qu'avec une vis centrale au bâti. Comme dans la version précédente, une pièce imprimée en 3D permettant

l'arrivée et la sortie du gaz à analyser dans la cellule photoacoustique est disposée et serrée par quatre vis au bâti. La Figure 4.11 représente les quatre feuilles usinées par découpe laser avec les microphones collés sur la première feuille tandis que la Figure 4.12 représente les feuilles assemblées et serrées sur le bâti. Les microphones sont soudés au PCB et les tuyaux collés à la pièce supérieure conçue par impression 3D.

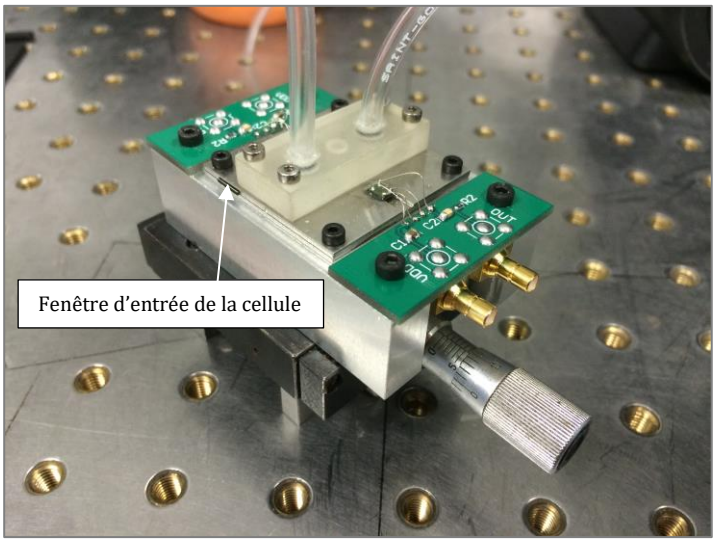


Figure 4.12 – Photographie de la cellule mini PA v2 sur son socle avec ses fenêtres en verre et la pièce d'arrivée de gaz fabriquée par impression 3D.

On observe sur la Figure 4.12 que la fenêtre d'entrée du faisceau laser n'est plus verticale comme pour la cellule mini PA v1 (cf. Figure 4.8) mais horizontale. Un wafer de silice a été utilisé pour fabriquer une fenêtre qui s'insère parfaitement dans l'emplacement dédié au PIC. Les PCB ont été réalisés par conception assistée par ordinateur (CAO) afin de rendre le circuit plus propre et plus lisible pour l'alimentation et la lecture des microphones. Les feuilles sont collées entre-elles dans cette version. La graisse à vide n'est pas une bonne option pour l'étanchéité de la cellule étant donné le nombre de feuilles de métal utilisé. En utilisant de la colle, on assure une fermeture de la cellule par rapport à l'environnement extérieur.

4.3.3. Bilan

Cette cellule photoacoustique possède un avantage par rapport à la cellule de première génération. En effet, son volume est réduit de 4 (les volumes des cellules de 1ère et 2ème génération sont respectivement de 135 mm^3 et 34 mm^3). De plus en utilisant la découpe laser sur l'épaisseur complète des feuilles, nous sommes en mesure d'assurer une maitrise des formes et des dimensions de la cellule. Cependant, l'étanchéité de la cellule ne peut pas être validée complètement. La disposition de la colle entre les feuilles peut potentiellement générer des bulles d'air. La vérification de cette hypothèse est difficilement réalisable sans polluer la cellule.

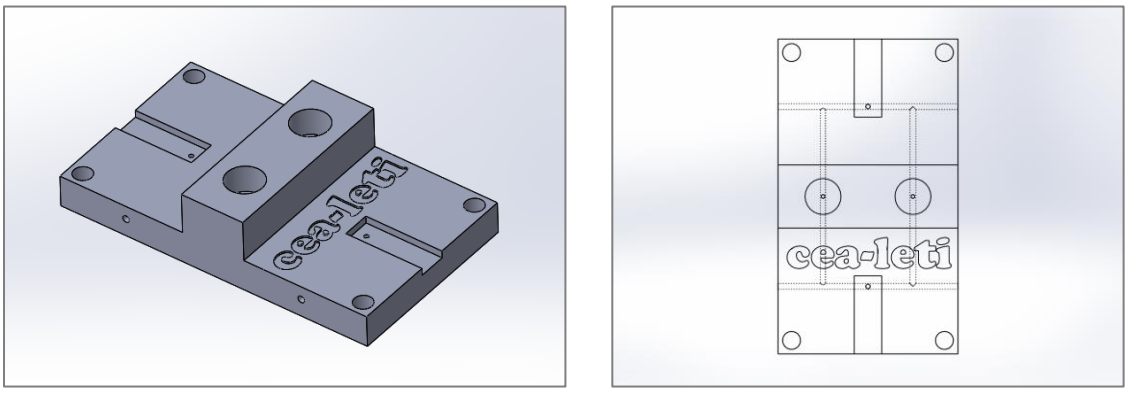
4.4. Conception d'une cellule par frittage de poudres métalliques

4.4.1. Procédé de fabrication

Une troisième possibilité de fabrication de la cellule photoacoustique, appelée mini PA 3D, a été étudiée afin d'avoir une bonne étanchéité de la cellule. Cette technique de fabrication est la fusion de poudres métalliques. Il s'agit d'une impression 3D en utilisant des poudres de métal fusionnées à partir d'un laser CO_2. Cette méthode est appelée frittage de poudres métallique (DMLS pour *direct metal laser sintering*). Ce procédé allie une précision optimale de réalisation grâce à une succession de couches de 0,02 mm et une très bonne résolution ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques. Les matériaux utilisables pour ce procédé sont généralement les aciers inoxydables, l'alliage chrome-cobalt, l'alliage nickel-chrome, l'aluminium ou encore le titane. Le principal avantage de cette méthode est que la cellule est conçue dans une unique pièce dans les trois dimensions de l'espace.

4.4.2. Une cellule facilement reproductible

La conception de cette cellule se fait via SolidWorks, un logiciel de CAO, permettant de définir des formes en trois dimensions. La Figure 4.13 représente une vue en perspective de la cellule (a) ainsi qu'un dessin de définition de la cellule (b) dessinés sous SolidWorks. Les chambres et capillaires possèdent des sections cylindriques.



(a) (b)

Figure 4.13 – Vue en perspective (a) et vue de dessus (b) de la cellule mini PA 3D dessinée par CAO.

Afin de fermer la chambre traversée par le faisceau laser, des fenêtres peuvent être collées sur les faces latérales de la pièce. Des fenêtres compatibles avec le MIR sont disponibles chez Edmund Optics. Elles possèdent en général un diamètre compris entre 5 mm et 50 mm. La découpe des fenêtres est effectuée par une machine de découpe dans un environnement propre de salle blanche. La machine de découpe DISCO (modèle DAD 321) permet de découper des éléments d'une épaisseur de 2 mm maximum. Dans ces conditions, le diamètre des

fenêtres pouvant être découpées est environ de 15 mm. Le procédé, une fois maitrisé, permet d'obtenir une dizaine de fenêtres découpées de forme parallélépipédique pouvant être collées. Les matériaux transparents dans le MIR étant souvent fragiles, la découpe doit être lente afin de ne pas casser la fenêtre lors de la tâche.

L'une des autres tâches importantes est le choix du matériau pour les fenêtres permettant de couvrir l'ensemble du spectre du moyen infrarouge afin de pouvoir détecter un nombre de molécules non-limité à quelques-unes.

4.4.3. Une cellule compatible avec le moyen infrarouge

Les premières versions de cellule DHR miniaturisées développées possèdent des fenêtres en verre et en silice. En présence de ces matériaux, toutes les longueurs d'ondes ne sont pas transmises. La courbe verte de la Figure 4.14 représente le signal mesuré avec un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR pour *Fourier transform infrared spectrometer*) d'un corps noir à travers un échantillon de silice de 0,725 mm d'épaisseur et à travers de l'air. On remarque qu'au-delà de 4,5 µm de longueur d'onde, il n'y a plus de lumière transmise. Il est possible de travailler à des longueurs d'onde inférieures à 4 µm mais ce matériau ne permet pas de couvrir l'ensemble du spectre du MIR.

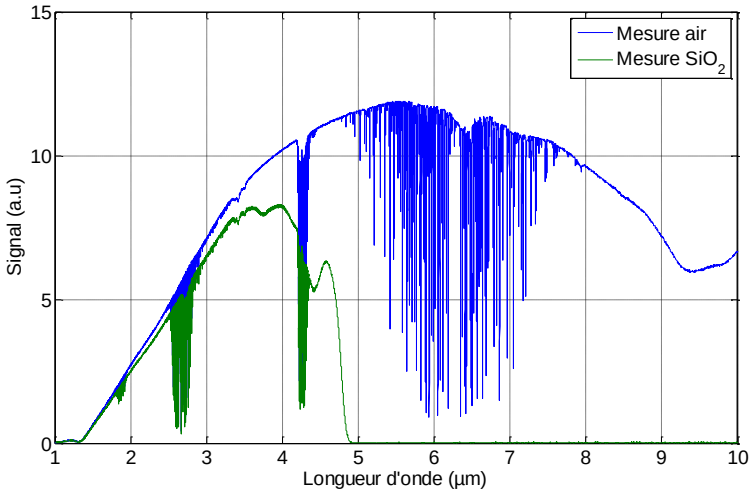


Figure 4.14 – Emission d'un corps noir à travers de l'air et un échantillon de SiO_2.

Pour pallier cette atténuation de la transmission lumineuse, nous avons choisi un autre matériau pour les fenêtres d'entrée et de sortie de la cellule mini PA 3D. Plusieurs matériaux possèdent un spectre de transmission du MIR allant de 2 µm à 10 µm comme le fluorure de baryum (BaF_2), le fluorure de calcium (CaF_2), voire même au-delà des 10 µm comme le germanium (Ge) ou le séléniure de zinc (ZnSe). Le silicium possède également une bonne transmission de la lumière entre 3 µm et 6 µm. Le BaF_2 a été sélectionné comme matériau pour les fenêtres car il se manipule facilement et n'est pas contaminant pour les machines

d'usinages en salle blanche. Le CaF_2 et le ZnSe se détériorent lorsqu'ils sont en contact avec l'eau, or la disqueuse fait appel à un jet d'eau lors de la découpe afin de permettre à la fois l'évacuation des débris de coupe, le refroidissement de la lame et d'améliorer l'aspect du bord de coupe. Le BaF_2 lui ne craint pas l'eau et peut donc être facilement découpé.

Si l'on compare la transmission à travers du BaF_2 d'épaisseur 1 mm et à travers du SiO_2 d'épaisseur 0,725 mm entre 2 µm et 10 µm (cf. Figure 4.15), on observe que la transmission du BaF_2 est quasiment constante à 95 % sur l'ensemble de la plage en longueur d'onde tandis que celle de la silice est de 91 % entre 2 µm et 3,5 µm et diminue progressivement jusqu'à une absorption totale de la lumière au-delà de 5 µm.

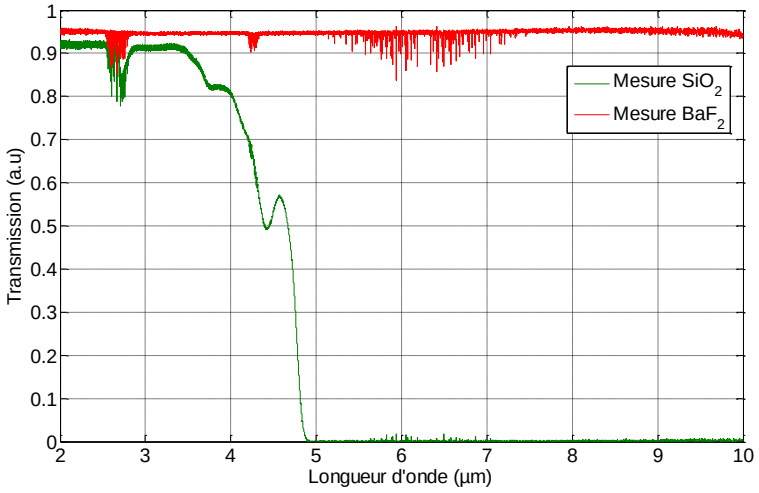


Figure 4.15 – Transmission réelle des échantillons de SiO_2 et de BaF_2 en fonction de la longueur d'onde.

4.4.4. Réalisation

La fabrication de la cellule a été réalisée par l'entreprise Initial, située en Savoie. Elle propose un large choix de matériaux pour la réalisation par fusion métallique. L'acier inoxydable est le choix retenu du fait que la rugosité après fabrication est la moins importante.

Afin de nous assurer de la bonne réalisation de la cellule, nous avons fait une radiographie de la cellule (cf. Figure 4.16). Cette image montre que les chambres, les capillaires, les entrée et sortie de gaz ainsi que les ports acoustiques des microphones ne sont pas obstrués. Les capillaires relient donc bien les chambres entre elles et l'onde acoustique générée par la désexcitation des molécules peut être détectée par les microphones MEMS dans les deux chambres. Le volume de la cellule photoacoustique est de 25,5 mm^3. Les conduits d'entrée et de sortie de gaz possèdent un diamètre de 0,3 mm.

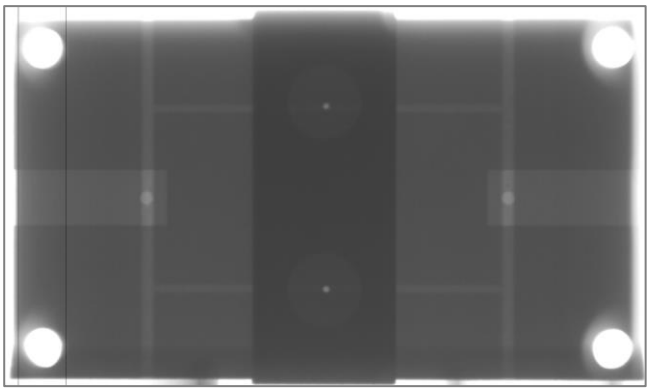


Figure 4.16 – Radiographie de la cellule mini PA 3D.

L'étape consistant à fermer et donc à isoler de l'extérieur la cellule est le collage des fenêtres en BaF_2, des microphones MEMS et des tuyaux aux emplacements prévus à cet effet. La cellule peut alors être manipulée et disposée sur un bâti puis vissée. La Figure 4.17 représente la cellule photoacoustique complète scellée sur le bâti.

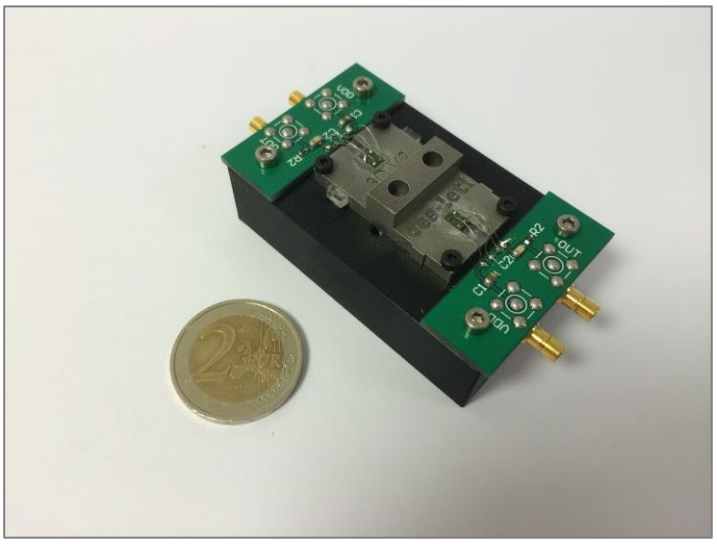


Figure 4.17 – Photographie de la cellule mini PA 3D positionnée et maintenue sur une embase avec les fenêtres, microphones collés et soudés aux PCB.

4.4.5. Bilan

Pour conclure sur la réalisation de cette cellule miniaturisée par fusion métallique, nous pouvons dire que sa fabrication et son montage sont facilités par le fait que la cellule est conçue dans un unique bloc d'acier inoxydable. De plus la bonne résolution de la méthode de fabrication permet de réduire le volume de la cellule afin d'améliorer le signal photoacoustique.

Des simulations numériques des cellules telles qu'elles ont été définies au démarrage de la conception ont été effectuées pour connaitre le comportement des cellules miniaturisées.

Elles ne faisaient pas état des formes réellement obtenues après fabrication. Afin de connaitre le comportement réel de ces cellules, des recalages des modèles ont été nécessaire.

4.5. Simulations numériques des cellules miniaturisées

Les simulations des cellules sorties de fabrication et tenant compte des aménagements de la géométrie ont été effectuées afin d'estimer la position du pic de résonance des cellules. Ces simulations utilisent la résolution de l'équation d'Helmholtz avec prise en compte des pertes par l'utilisation de facteurs de qualité par la méthode des éléments finis. En effet, cette méthode de résolution à l'avantage d'être rapide et d'utiliser peu de ressource de calcul. Un calcul FLNS nécessite autour de 120 gigabits en ressources et est évalué en 2 heures environs (plus d'un million de degrés de liberté). Un calcul avec la résolution d'Helmholtz nécessite seulement quelques gigabits et est évalué en moins d'une minute. Les Figure 4.18, Figure 4.19 et Figure 4.20 représentent respectivement les géométries des trois générations de cellules.

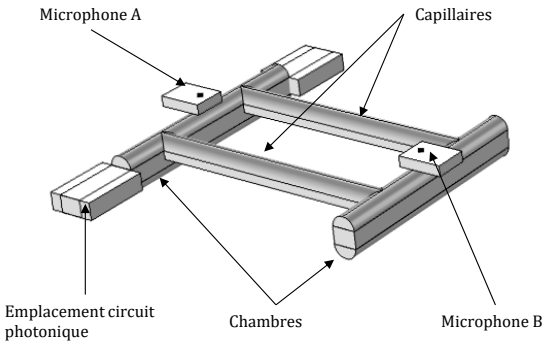


Figure 4.18 – Géométrie de la cellule gravée chimiquement (mini PA v1). Le modèle comprend les volumes des microphones, les entrées et sorties de gaz et les volumes supplémentaires d'air qui s'ajoute de part et d'autre de la chambre éclairée.

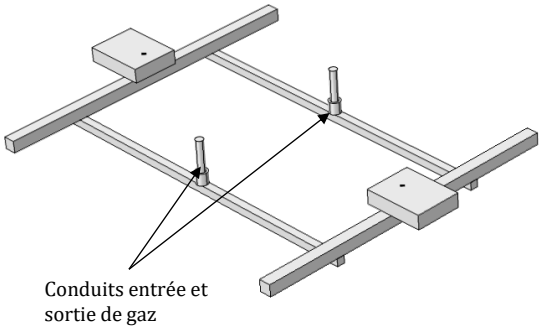


Figure 4.19 – Géométrie de de la cellule découpée par laser (mini PA v2). Le modèle comprend les volumes des microphones ainsi que les entrée et sortie de gaz.

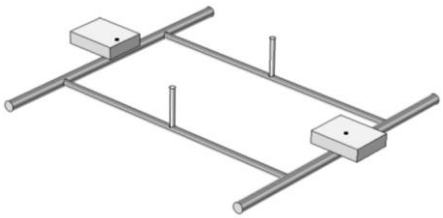


Figure 4.20 – Géométrie de la cellule fabriquée par fusion métallique (mini PA 3D). Le modèle comprend les volumes des microphones ainsi que les entrée et sortie de gaz.

La géométrie des cellules utilisées pour ces simulations sont les géométries très proches des cellules réalisées. La cellule mini PA v1 tient compte des sur-gravures des chambres et capillaires ainsi que des volumes ajoutés à la cellule dû au fait que les circuits photoniques ne sont pas présents dans leur emplacement. Les conduits d'entrée et de sortie de gaz ne sont pas simulés car ils alourdissent grandement le calcul qui ne converge pas (les

conduits sont trop larges et pour être exact, il faut ajouter la géométrie des joints toriques). Les cellules mini PA v2 et mini PA 3D font apparaitre ces conduits (sans la géométrie des joints toriques pour la mini PA v2).

Les résultats des simulations sur ces géométries sont présentés dans les Figure 4.21, Figure 4.22 et Figure 4.23 ci-après.

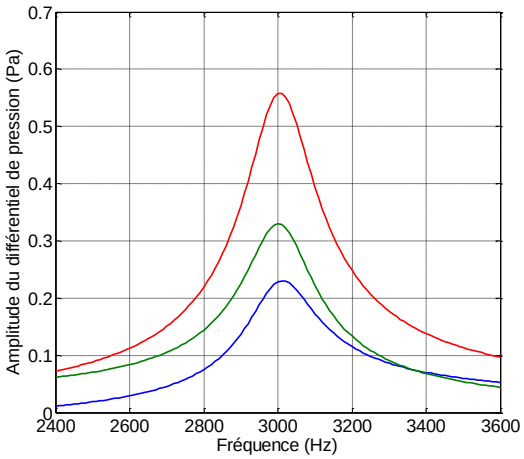


Figure 4.21 – Réponse théorique de la cellule mini PA v1 par FEM en résolvant l'équation d'Helmholtz avec correction par facteurs de qualité.

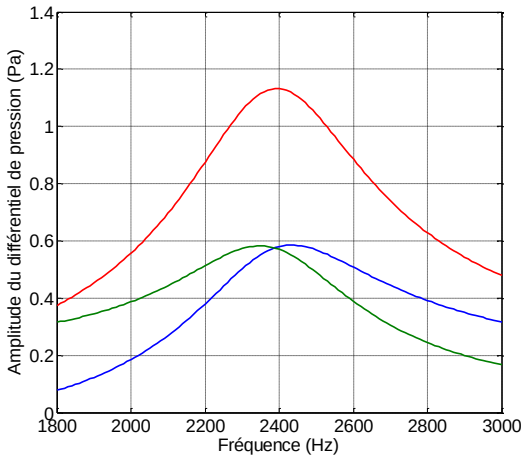


Figure 4.22 – Réponse théorique de la cellule mini PA v2 par FEM en résolvant l'équation d'Helmholtz avec correction par facteurs de qualité.

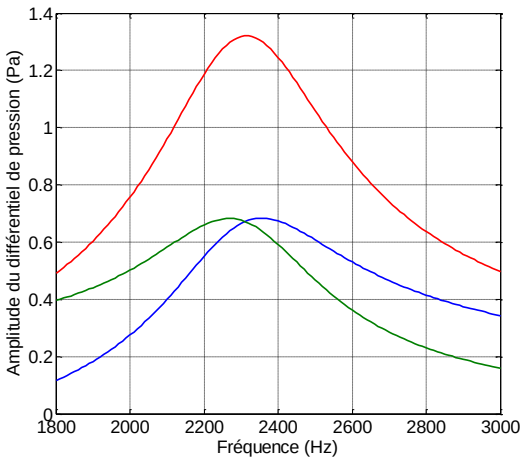


Figure 4.23 – Réponse théorique de la cellule mini PA 3D par FEM en résolvant l'équation d'Helmholtz avec correction par facteurs de qualité.

On remarque que la géométrie influe sur la fréquence de résonance. Le volume de la 1ère cellule est de 135 mm³ tandis que celui des 2ème et 3ème font respectivement 34 mm³ et 25,5 mm³. Cependant, étant donné que la longueur des capillaires est inchangée pour les trois cellules, la fréquence de résonance est proportionnelle à un facteur $\sqrt{S_{cap}/V_C}$ avec S_{cap} la surface des capillaires et V_C le volume de la cellule (d'après la formule de la fréquence pour un résonateur d'Helmholtz). Comme la section des capillaires diminue de manière moins importante que le volume de la cellule, le facteur diminue entre celui de la mini PA v1 et les

deux autres. De ce fait, la fréquence de résonance diminue. Concernant le signal photoacoustique, on remarque que les signaux des microphones pour la cellule de première génération ne sont pas de même amplitude. Le fait que la cellule n'est pas symétrique avec des volumes qui s'ajoutent à celui de la chambre A rendent les signaux des microphones dissymétriques. En revanche, la diminution de volume de la cellule permet l'augmentation du signal différentiel. Le Tableau 4.1 résume les fréquences de résonance et les amplitudes différentielles des cellules mini PA.

Tableau 4.1 – Fréquences de résonance et amplitudes des signaux différentiels pour les cellules miniaturisées.

Cellule	Fréquence de résonance (Hz)	Amplitude du signal différentiel (Pa)
mini PA v1	3 005,2	0,56
mini PA v2	2 390,3	1,13
mini PA 3D	2 311,5	1,32

Ces calculs restent des estimations afin de connaitre l'emplacement théorique des pics de résonance des cellules. Nous avons vu dans le Chapitre 3 que la résolution de l'équation d'Helmholtz ne tient pas comptes des pertes surfaciques et volumiques, une étude avec la formulation FLNS sera effectuée dans le chapitre suivant afin de pouvoir comparer la réponse théorique avec la réponse expérimentale.

4.6. Conclusion

La cellule photoacoustique µ-PA, fabriquée sur silicium, a rencontré de multiples difficultés lors de sa fabrication. Les cellules sortie de fabrication de salle blanche n'ont pas fonctionné et ont montré la difficulté à mettre en œuvre ce type de cellule selon la logique de conception initiale.

La création de cellules alternatives miniaturisées dans du métal a montré la faisabilité de miniaturiser à une échelle centimétrique des résonateurs différentiels d'Helmholtz. Les méthodes de réalisation micromécaniques (gravure photochimique, découpe laser et frittage de poudres métalliques) ont permis la réalisation de trois prototypes différents utilisant des microphones MEMS commerciaux et possédant une relativement bonne sensibilité. Des simulations préliminaires ont montré que la diminution du volume de la cellule améliore l'amplitude du signal photoacoustique. Le Chapitre 5 présente les expérimentations effectuées avec ces trois cellules miniaturisées pour la détection d'une molécule présente dans l'atmosphère : le méthane.

Chapitre 5. Application à la détection de traces de gaz

De par son excellente sensibilité, la spectrométrie photoacoustique permet la détection de molécules présentes dans l'atmosphère. Comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, chaque molécule de gaz possède un spectre d'absorption qui lui est propre. Certains spectres se superposent et cela génère des interactions dans la mesure de détection d'une molécule. Cependant, il existe des longueurs d'onde où un seul type de molécule absorbe de manière prépondérante la lumière.

La molécule qui a été utilisée pendant cette thèse est le méthane. Elle est présente naturellement dans l'atmosphère à une concentration de 1,79 ppm. Il est donc aisé de vérifier le bon fonctionnement des cellules photoacoustiques après les avoir étalonnées pour détecter le méthane présent dans l'air ambiant. A partir du spectre d'absorption du CH_4 tracé à l'aide de la base de données HITRAN (cf. Figure 5.1), il est possible de connaitre la région où le méthane absorbe le plus la lumière. L'absorption, correspondant à $1 - transmission$, a été calculée pour une longueur d'interaction entre le gaz et la source lumineuse de 10 cm, une proportion de méthane dans le mélange de 1 000 ppm et pour une longueur d'onde aux environs de 3,26 µm. Dans ces conditions, le méthane absorbe à hauteur de 40 %. Pour la suite de notre étude, nous nous sommes intéressés à une raie d'absorption moins intense, correspondant à la longueur d'onde d'émission du laser utilisé de 3,357 µm.

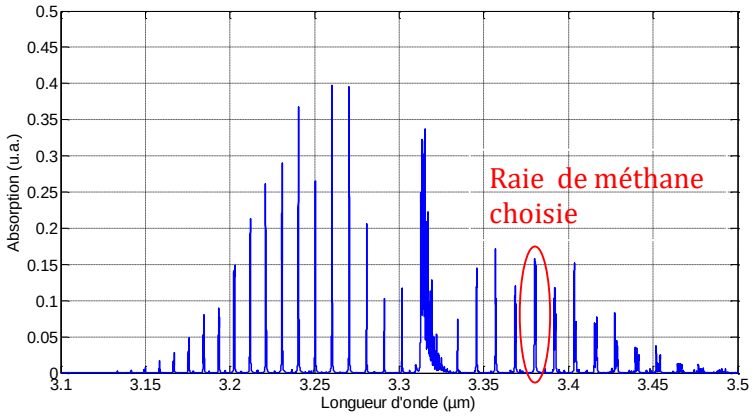


Figure 5.1 – Spectre d'absorption du méthane en fonction de la longueur d'onde pour une température de 296 K et une pression de 1 atmosphère (base de données HITRAN).

Une fois les expérimentations menées, elles seront sujettes à une comparaison avec les simulations numériques ainsi qu'avec les résultats obtenus avec des cellules présentées dans la littérature.

5.1. Le laser à cascade interbande à 3,357 µm

Nous savons, grâce au spectre d'absorption du méthane présenté Figure 5.2, que le gaz absorbe autour de 3,357 µm de longueur d'onde (autour de 2 979 cm^{-1} en nombre d'onde). Pour une cuve de longueur 10 cm et pour une proportion de méthane de 1 000 ppm dans un mélange de gaz inerte, la raie du méthane à cette longueur d'onde possède une absorption de 0,17.

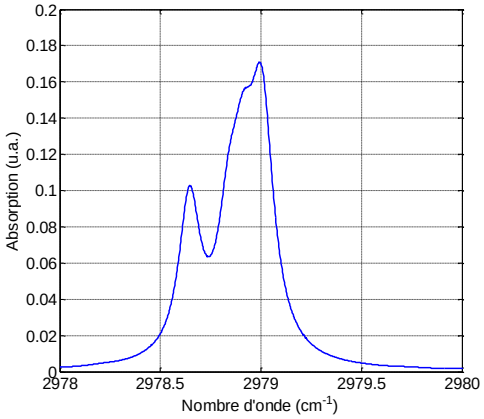


Figure 5.2 – Spectre d'absorption du méthane entre 2978 cm^{-1} et 2980 cm^{-1} une température de 296 K et une pression de 1013 mbar.

Les technologies actuelles permettent de créer des lasers à semi-conducteur de types ICL ou QCL possédants l'avantage d'être peu encombrant et donc facilement manipulable.

Leurs longueurs d'onde se situent dans le MIR. Nous avons acquis un ICL du fabricant Nanoplus et émettant à 2 979 cm^{-1} afin de pouvoir détecter le méthane. Ce laser a été caractérisé à l'aide d'un FTIR pour vérifier sa longueur d'onde d'émission. Une étude de l'influence de la pression et de la température sur l'absorption du gaz et sur le signal photoacoustique est ensuite réalisée pour déterminer quelles sont les conditions optimales d'utilisation des cellules photoacoustiques.

5.1.1. Caractéristiques courant-tension et courant-puissance optique

La documentation du laser nous informe du fait qu'il fonctionne pour une température comprise entre 22 °C et 26 °C, pour un courant d'alimentation inférieur à 30 mA et de manière continue. L'alimentation du laser Newport ILX (modèle LDC-3724C) permet de mesurer la tension appliquée aux bornes du laser lorsque l'on applique un courant à celui-ci. Il est également possible d'enregistrer la puissance optique émise par le laser, pour un courant donné, en utilisant un puissance-mètre d'Ophir (modèle Nova II) placé en face de la sortie laser.

Avec l'aide de ces deux éléments de mesure, il est possible de tracer les caractéristiques de fonctionnement de l'ICL représentant la tension d'alimentation et la puissance optique en fonction du courant d'alimentation pour une température de fonctionnement donnée. Le résultat de l'expérimentation est présenté sur la Figure 5.3.

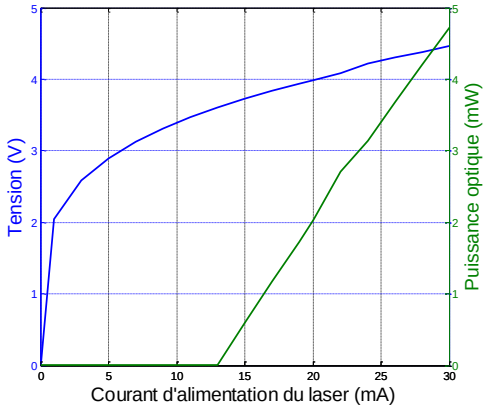


Figure 5.3 – Caractéristiques courant-tension (courbe bleue) et courant-puissance optique (courbe verte) de l'ICL Nanoplus fonctionnant à la température de 24 °C.

A partir de la courbe verte représentant la puissance optique, on peut noter le courant de seuil du laser à 13 mA. Au-delà de ce courant, il y a émission laser et la puissance optique augmente linéairement jusqu'à 4,7 mW. La tension aux bornes du laser (en bleu) augmente avec le courant jusqu'à attendre 4,5 V. La limite en tension de fonctionnement du laser est de 5 V.

5.1.2. Caractérisation au FTIR

Dans le but de réaliser la caractérisation du laser, il est nécessaire d'effectuer un alignement précis du faisceau laser avec le FTIR Thermo Scientific (modèle Nicolet iS50R). Ce FTIR possède une résolution en nombre d'onde de 0,0125 cm^{-1}. Pour différentes températures, comprises entre 22 °C et 26 °C, on enregistre le signal d'émission pour des courants compris entre 17 mA et 30 mA. Le pas en température utilisé est 1 °C et le pas en courant est 1 mA et. La Figure 5.4 représente l'émission du laser en fonction de la température de fonctionnement et du courant d'alimentation. Notons que la largeur du pic laser est de l'ordre de 0,20 cm^{-1} pour cet ICL.

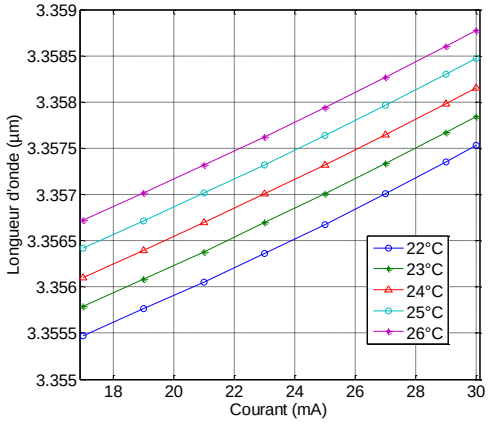


Figure 5.4 – Longueur d'onde d'émission de l'ICL Nanoplus en fonction de la température de fonctionnement du courant d'alimentation

Pour chaque température, on observe que la longueur d'onde d'émission évolue linéairement avec le courant d'alimentation. Il est possible de calculer le coefficient directeur des droites correspondant à la sensibilité en cm^{-1}/mA ou en nm/mA. Afin d'effectuer ce calcul, nous avons mesuré le nombre d'onde et la longueur d'onde pour deux courants distincts à la température 24,4 °C (cf. Tableau 5.1).

Tableau 5.1 – Nombre d'onde et longueur d'onde d'émission de l'ICL Nanoplus à 24,4 °C de fonctionnement pour un courant d'alimentation de 17 mA et 27 mA.

Courant (mA)	Nombre d'onde (cm^{-1})	Longueur d'onde (µm)
17	2979,364	3,3564
27	2977,994	3,3579

La sensibilité en courant de l'émission laser est de $S_{cm^{-1}/mA} = -0{,}137\ cm^{-1}/mA$ ou $S_{nm/mA} = 0{,}154\ nm/mA$.

A l'aide des données expérimentales qui ont permis de tracer les droites d'émission du laser en fonction de la température et du courant d'alimentation, il est possible d'effectuer une interpolation des données afin de tracer une cartographie de l'émission du laser pour toute les températures entre 22 °C et 26 °C ainsi que les courants compris entre 17 mA et 30 mA (cf. Figure 5.5).

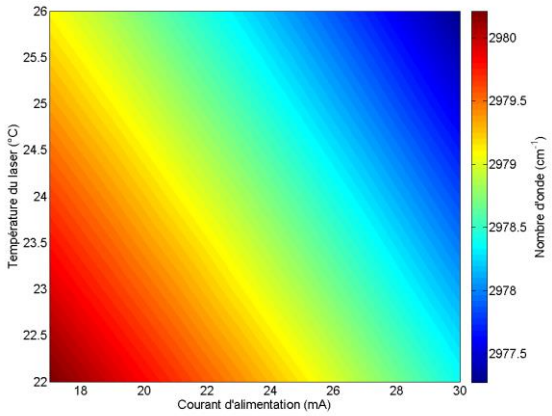


Figure 5.5 – Cartographie du nombre d'onde d'émission de l'ICL Nanoplus en fonction de la température de fonctionnement et du courant d'alimentation du laser.

Cette cartographie permet de déterminer aisément les couples température-courant d'alimentation du laser permettant d'obtenir la longueur d'onde d'émission choisie.

5.2. Protocoles expérimentaux

5.2.1. Montage expérimental

L'ICL Nanoplus à 3,357 µm, aligné avec sa lentille de collimation, est positionné en face de la fenêtre d'entrée (en silice ou en fluorure de baryum). Il peut être contrôlé en température et en courant à l'aide d'une alimentation Newport ILX. Avec l'utilisation d'une carte *National Instruments* (modèle SCB-68A), il est possible d'appliquer un signal sinusoïdal à l'entrée de la modulation de l'ILX faisant ainsi varier le courant du laser et donc sa longueur d'onde d'émission. Les microphones MEMS Knowles sont alimentés par des batteries délivrant 3 V. Lorsque le laser émet son faisceau modulé en longueur d'onde, les microphones mesurent les signaux photoacoustiques de chacune des chambres. Ces signaux sont transférés à la détection synchrone *Stanford Research* (modèle SR830) qui synchronise les signaux reçus à la fréquence de modulation générée par la carte *National Instruments*. Afin de contrôler au mieux la puissance optique en sortie de la cellule, un puissance-mètre est placé en sortie de la cellule photoacoustique.

La Figure 5.6 présentée ci-dessous expose le schéma du montage expérimental permettant d'effectuer des mesures photoacoustiques.

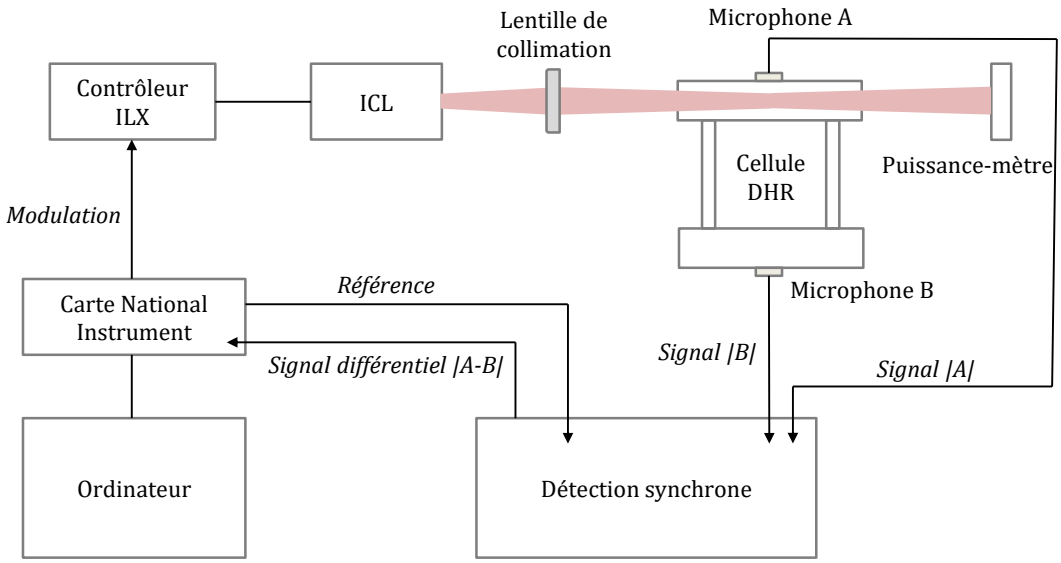


Figure 5.6 – Schéma du montage expérimental pour la mesure photoacoustique. Le laser est modulé en longueur d'onde à l'aide d'une alimentation contrôlant la température et le courant auquel l'on applique une sinusoïde générée par la carte National Instruments. La détection synchrone permet d'obtenir à l'amplitude du signal photoacoustique différentiel. Les microphones sont alimentés par une batterie. Un puissance-mètre permet de contrôler la puissance optique du laser utilisé.

5.2.2. Protocole pour l'enregistrement de la réponse de la cellule

La réponse de la cellule photoacoustique correspond au signal photoacoustique différentiel de la cellule en fonction de la fréquence de modulation de la source lumineuse. Cette réponse est appelée réponse fréquentielle de la cellule.

Dans un premier temps on règle la température et le courant d'alimentation du laser avec l'alimentation ILX afin que le laser émette à un nombre d'onde se situant en-dehors du pic d'absorption de la lumière. Afin de générer la modulation du laser et permettre au faisceau d'émettre à la longueur d'absorption du méthane, on applique une sinusoïde avec une amplitude donnée. Ainsi on aura une émission laser qui alternera des passages sur la raie d'absorption et hors de cette raie à une fréquence donnée. Le Tableau 5.2 récapitule les jeux de paramètres à appliquer à l'ILX et à la carte *National Instruments* afin de moduler de manière optimale l'ICL.

Tableau 5.2 – Tableau des paramètres permettant la modulation du laser à cascade interbande Nanoplus.

Courant (mV) ILX	Température (°C) ILX	Amplitude sinus (mV) Carte *National Instruments*
21,15	23,04	340

La détection synchrone doit être réglée afin de pouvoir mesurer un signal stable. Pour ce faire on fixe le temps d'intégration du filtre passe bas interne à la détection synchrone. On renseigne ensuite la sensibilité afin de mesurer de manière optimale le signal photoacoustique. Les réglages optimaux de ses paramètres varient d'une cellule à l'autre mais lors de nos expérimentations, la constante de temps du filtre passe bas de la détection synchrone est de 300 ms ou de 1 s. La sensibilité quant à elle ne dépasse pas les 5 mV. Ensuite, on définit l'intervalle en fréquence d'étude afin de pouvoir observer le comportement de la cellule. Le pas entre deux mesures est de 20 Hz.

L'étape suivante consiste à remplir la cellule photoacoustique de gaz. Pour ce faire, il existe plusieurs méthodes. La première méthode consiste à faire passer un flux constant de gaz dans la cellule. La cellule est alors connectée à un banc de dilution qui délivre une concentration choisie de gaz. La dilution du gaz s'effectue avec de l'azote pur. La seconde méthode consiste à remplir un sac étanche en polyfluorure de vinyle (appelés communément sacs *Tedlar*) à partir du même banc de dilution. Une fois le sac rempli, on le connecte par des tuyaux à la cellule et on effectue un pompage du sac *Tedlar* vers l'environnement extérieur. Cette seconde méthode a été utilisée pour des raisons de disponibilité au sein du laboratoire.

Un programme conçu sur LabVIEW (*National Instruments*) permet d'enregistrer l'amplitude du signal photoacoustique de la chambre éclairée, appelée chambre A, de la chambre non-éclairée, appelée chambre B et du signal différentiel de la cellule. Afin d'obtenir la réponse de la cellule ou constante de cellule R_c en $Pa/(W.cm^{-1})$, nous devons connaitre la puissance optique injectée P_{opt} en W, la sensibilité des microphones utilisés R_M en mV/Pa ainsi que le coefficient d'absorption α en cm^{-1}. Cette réponse est définie de la manière suivante :

$$R_c(\omega) = \frac{U(\omega)}{R_M P_{opt} \alpha} \tag{5.1}$$

La valeur de R_c est donc indépendante du moyen de détection, de la source lumineuse et de la nature du gaz utilisé. Avec cette courbe, il est possible de connaitre le bon fonctionnement de la cellule, sa fréquence de résonance ainsi que son facteur de qualité. Avec la fréquence de résonance, il est possible d'étalonner la cellule photoacoustique.

5.2.3. Protocole pour l'étalonnage de la cellule

Afin de pouvoir tracer la courbe d'étalonnage d'une cellule photoacoustique, il faut mesurer à la fréquence de résonance, pour plusieurs concentrations données, la moyenne et l'écart type du signal différentiel qui leur est associé et le signal minimum détectable par les microphones en utilisant de l'azote pur.

La première étape consiste à préparer les sacs contenant une concentration de gaz spécifique ainsi qu'à nettoyer la cellule avant d'effectuer une mesure. Pour ce faire, nous utilisons un banc de dilution qui permet la maitrise des concentrations dans les sacs. Pour nettoyer la cellule photoacoustique, on pompe de l'azote dans la cellule à l'aide d'une micro-pompe Xavitech (modèle V200 Gas) pendant 10 minutes à un débit moyen de 180 mL/min. De cette manière, nous tentons d'enlever au maximum toutes les molécules pouvant être adsorbées sur les parois des chambres, des capillaires et même sur les parois des tuyaux d'arrivée et de sortie de gaz dans la cellule.

La deuxième étape est la mesure du signal minimum détectable par les microphones. Pour ce faire, après avoir effectué un nettoyage de la cellule avec l'azote, on éteint la pompe afin d'être en régime statique. A l'aide d'une interface LabVIEW permettant d'enregistrer le signal différentiel dans le temps, on sauvegarde la valeur moyenne du signal toutes les secondes durant un temps défini. Cette valeur moyenne est calculée sur 1 000 points de mesures durant la seconde d'intégration. Après avoir mesuré ces différentes valeurs de moyennes, on répète la mesure 5 fois après avoir pompé pendant une minute de l'azote dans la cellule. De cette manière, nous aurons 5 séries de mesures contenant, sur un temps donné, les moyennes du signal minimum détectable par les microphones sur les 1 000 points. Il est alors possible de calculer la moyenne du signal de chacune des séries puis de calculer à partir de ces 5 moyennes une moyenne résultante ainsi que l'écart type sur ces 5 moyennes.

La troisième étape est la mesure du signal photoacoustique différentiel pour les différentes concentrations étudiées. A l'aide de la pompe, on injecte dans la cellule le gaz possédant la plus faible concentration dans la gamme d'étude. On applique la même procédure qu'avec la mesure du signal avec de l'azote afin d'obtenir la moyenne résultante et l'écart type correspondant à la concentration. On pompe ensuite le gaz possédant la concentration supérieure à la première mesure pendant 5 minutes et on réapplique la procédure.

Une fois celle-ci répétée le même nombre de fois qu'il y a de concentrations pour l'étude, il faut tracer le graphique de résultats qui présente le signal photoacoustique en fonction de la concentration du gaz. Les points de moyenne permettent de tracer une droite de régression. Le signal moyen mesuré en présence d'azote permet de connaitre le signal minimum détectable par les microphones (est inclus dans ce signal le signal de fond dû à l'absorption du laser par les fenêtres). La moyenne et l'écart type de la mesure de ce signal peuvent être placés sur le même graphique que celui du signal photoacoustique en fonction de la concentration. L'intersection entre la droite de régression des mesures et la droite horizontale du signal minimum détectable nous permet de déterminer la limite de détection de la cellule photoacoustique.

Dans le cas où il a mise en évidence d'un bruit de fond dû à l'interaction entre les fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau dans la cellule, des parois de la cellule avec le faisceau laser, il faut retrancher la valeur de décalage, ou *offset*, mesuré en présence d'azote à toutes les valeurs moyennes du signal pour les différentes concentrations. Dans ce cas, le signal minimum détectable n'est pas la valeur moyenne mesurée avec de l'azote mais trois fois l'écart type ($3\,\sigma$) des moyennes sur la série de 5 mesures. La limite de détection est donc définie comme l'intersection de la droite linéarisée passant par l'origine du graphique avec la valeur à $3\,\sigma$ pour la mesure de l'azote.

5.3. Mesure de référence avec une cellule commerciale de GASERA

GASERA Ltd est une société finlandaise qui commercialise des équipements permettant d'analyser des gaz mais également des échantillons de solides et de liquides. Leurs équipements, basés sur le principe du FTIR et de la détection photoacoustique, sont transportables et possèdent une haute sensibilité. La cellule GASERA PA 201 est constituée d'un cylindre de 95 mm longueur et d'un diamètre de 4 mm. Le volume de la cellule est de 1,19 mL. Deux contrôleurs, l'un pour la température et le second pour la pression, assurent l'utilisation de la cellule dans des conditions fixes de travail (cf. Figure 5.7).



Figure 5.7 – Photographie de la cellule photoacoustique GASERA PA 201. La cellule avec son système d'interférométrie optique pour la détection de l'onde acoustique sont situés dans le boitier à droite et les contrôleurs de la pression et de la température de la cellule sont disposés à gauche.

La Figure 5.8 présente le schéma de principe du fonctionnement de la cellule GASERA PA 201 utilisant l'interférométrie laser comme méthode de détection de l'onde photoacoustique.

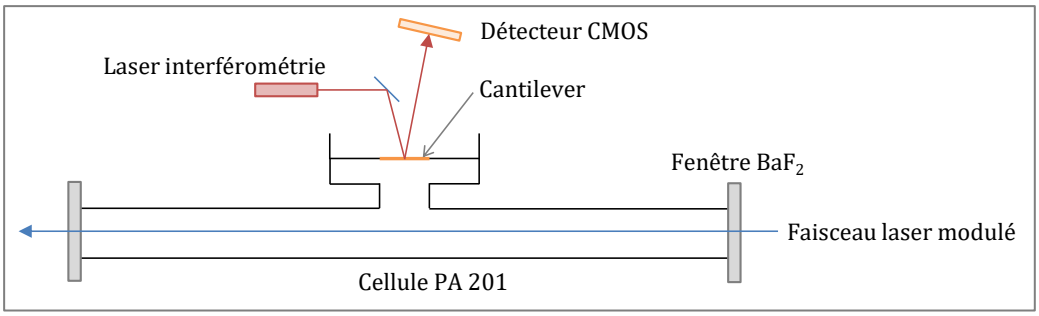


Figure 5.8 – Schéma de principe de la détection photoacoustique avec la cellule GASERA PA 201. Un faisceau laser modulé génère une onde photoacoustique et le cantilever est mis en mouvement par cette onde de pression. Le laser d'interférométrie est réfléchi sur le cantilever et est détecté par un capteur CMOS.

Un cantilever en silicium, disposé au-dessus de la cellule photoacoustique, vibre en présence d'ondes acoustiques, de fréquence identique à la fréquence de modulation, générées par la désexcitation des molécules. Un laser est disposé en regard d'un miroir qui réfléchit le faisceau sur le cantilever recouvert d'une couche d'or. Le faisceau ainsi réfléchi est détecté par un capteur CMOS (pour *complementary metal oxide semiconductor*). Ce capteur permet de détecter la figure d'interférence ainsi générée par la réflexion du faisceau sur le cantilever. Le signal mesuré par le capteur CMOS subit alors une transformée de Fourier dans le but d'obtenir une représentation du signal photoacoustique en fonction de la fréquence.

La mesure photoacoustique est effectuée avec l'utilisation de l'ICL Nanoplus à 3,357 µm. Concernant la modulation de la source laser, nous avons utilisé un générateur de signaux Schlumberger 4431 (la carte *National Instruments* n'était pas disponible pour effectuer la modulation dans les conditions identiques que celles des expériences avec les cellules mini PA). Le signal généré est une sinusoïde de fréquence 110 Hz et d'amplitude crête de 0,4 V. La valeur de la fréquence ne correspond pas ici à la fréquence de résonance de la cellule. En revanche, la valeur de la fréquence de modulation correspond à la fréquence du signal photoacoustique généré dans la cellule.

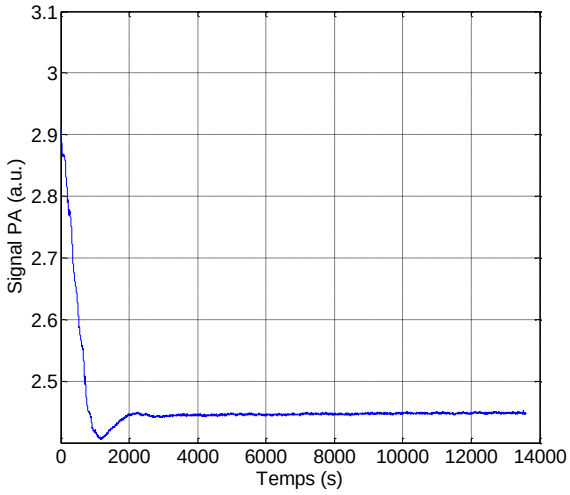


Figure 5.9 – Signal photoacoustique enregistré avec la cellule GASERA PA 201 pour 1 000 ppm de CH_4.

A l'aide d'un programme LabVIEW fourni avec la cellule, le signal photoacoustique à la fréquence de modulation est enregistré en fonction du temps. La Figure 5.9 montre ce signal mesuré en étudiant un mélange de 1 000 ppm de méthane dans de l'azote. Le temps d'intégration pour l'enregistrement des données est de 1 seconde. On remarque une diminution du signal puis une stabilisation. L'appareil a besoin d'un temps de stabilisation avant de mesurer dans des conditions optimales le signal photoacoustique. La moyenne ainsi que l'écart type des mesures sont alors calculés à partir du signal stabilisé.

Plusieurs mélanges de méthane avec de l'azote sont préparés afin de couvrir un intervalle en concentration de méthane entre 500 ppm et 2 000 ppm. La cellule GASERA PA 201 est contrôlée en température à 50 °C et en pression à 970 mbar (la salle d'expérimentation du laboratoire est en sous-pression à cette valeur). La Figure 5.10 représente la courbe de calibration de la cellule GASERA.

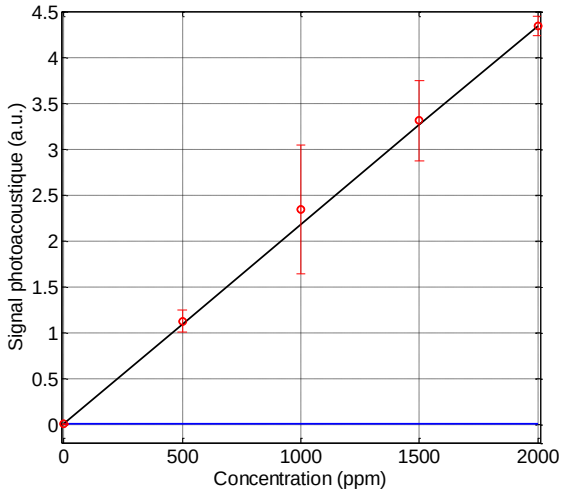


Figure 5.10 – Courbe d'étalonnage de la cellule GASERA PA 201 pour la détection de méthane.

A partir de cette courbe, on peut noter que le signal photoacoustique varie linéairement avec la concentration de méthane. Le coefficient de détermination R^2 est de 0,9984. On remarque cependant que les écarts type à $1\,\sigma$ sur les mesures sont assez importants. Les vannes permettant le mélange du méthane avec l'azote possédaient un défaut. Sur l'une des vannes, nous avons remarqué une incertitude sur le débit de méthane délivré. La proportion d'azote délivrée pour effectuer la dilution n'a pas pu être contrôlée et il en résulte une incertitude sur la concentration effective de méthane dans le sac. La limite de détection est définie comme dans la section 5.2.3 : l'intersection entre la moyenne du signal en présence d'azote et la droite de régression linéaire. Avec L'ICL possédant une puissance optique de 2,4 mW au point de fonctionnement considéré (dont 1,77 mW de puissance déposée dans la cellule), on mesure une limite de détection de 1,3 ppm pour la détection du méthane.

5.4. Utilisation des cellules fabriquées par empilement de feuilles de métal

5.4.1. Cellule de 1ère génération : gravure chimique

5.4.1.1. Etude fréquentielle de la cellule de 1ère génération

Afin de pouvoir étalonner la cellule photoacoustique et ainsi connaitre sa limite de détection, il faut connaitre sa fréquence de résonance. En effet, c'est à cette fréquence que le signal photoacoustique est le plus grand et, de ce fait, qu'il faudra moduler le laser.

Les sorties des deux microphones A et B sont connectées à la détection synchrone qui donne en sortie la différence des modules des signaux amplifiés. La sensibilité et la constante

de temps du filtre passe-bas de la détection synchrone ont été définies pour assurer une non-saturation de celle-ci et une sélectivité du signal à la fréquence d'étude. Pour cette première cellule, la sensibilité est de 1 mV et la constante de temps de 3 secondes. Un programme LabVIEW permet d'observer une stabilisation du signal et de l'enregistrer sur un temps donné. Le pas en fréquence entre deux mesures est de 20 Hz. Le gaz d'étude pour la caractérisation de cette cellule est un mélange de 2000 ppm de méthane dans de l'azote. L'étude de la réponse de la cellule a été mesurée pour des fréquences de modulation comprises entre 100 Hz et 6000 Hz (cf. Figure 5.11).

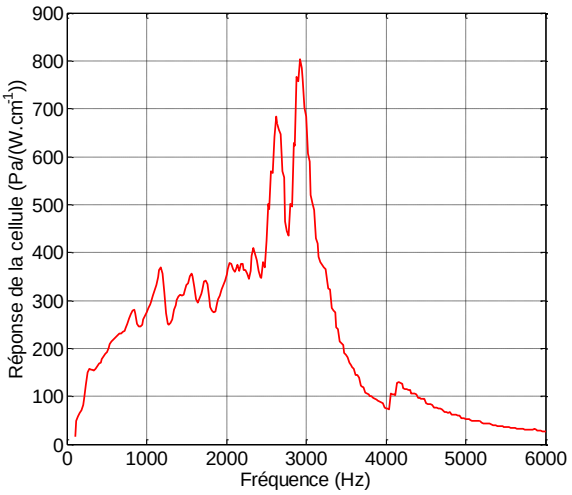


Figure 5.11 – Réponse de la cellule mini PA v1 en fonction de la fréquence de modulation.

La courbe ci-dessus représente la réponse de cellule comme définie dans l'équation (5.1). La puissance optique utile à la création du signal photoacoustique est estimée à 1,77 mW $(P_{moy} = (P_{avant\ cellule} + P_{après\ cellule})/2 = (2{,}4 + 1{,}14)/2)$, le coefficient d'absorption pour 2000 ppm de méthane à la longueur d'onde de 3,357 µm est de 0,037 cm^{-1} et la sensibilité des microphones utilisés est de 7,94 mV/Pa. On observe que la constante de cellule ne possède pas une tendance lorentzienne. De plus on observe deux pics distincts à 2 620 Hz et à 2 920 Hz. Les tuyaux d'alimentation en gaz n'étant pas fermés au plus près de la cellule, ils créent un volume supplémentaire qui s'apparente à un second résonateur d'Helmholtz. En effet, entre la cellule et les tuyaux, le diamètre des conduits d'arrivée de gaz passe de 2 mm (dû à la sur-gravure des feuilles) à 1,5 mm (diamètre des conduits dans la pièce d'impression 3D) puis à 2,4 mm (diamètre des tuyaux Tygon). Cette diminution puis augmentation du diamètre de ces conduits influe sur le comportement acoustique de la cellule seule.

On remarque également que le signal différentiel est instable avant les pics de résonance. Entre 100 Hz et 2 500 Hz, le signal subit des fluctuations notables. Ces fluctuations

sont dues à la présence des tuyaux et à leur position. En effet, il a été observé que la forme du signal est dépendante de la position de ceux-ci. L'étanchéité de la cellule avec l'environnement extérieur n'est pas parfaite, surtout au niveau des joints toriques et de la pièce d'impression 3D. Il peut y avoir un échange de gaz entre celui de la cellule et l'air ambiant.

A partir de ce graphe, nous pouvons noter la valeur d'un signal maximum à 2 920 Hz. En revanche, l'estimation du facteur de qualité du système n'est pas fiable à cause des deux pics de résonance et des fluctuations du signal. La constante de cette cellule à la résonance est estimée à 804 $Pa/(W.cm^{-1})$.

5.4.1.2. Etalonnage de la cellule de 1ère génération

Plusieurs mélanges de CH_4 avec de l'azote pur ont été préparés afin d'obtenir une gamme en concentrations de méthane entre 10 ppm et 2 000 ppm. Le signal minimum détectable a été mesuré en mesurant la moyenne du signal en présence d'azote pur.

La Figure 5.12 ci-après représente les mesures effectuées pour différentes concentrations (ronds rouges), la droite de régression de ces points de mesures (droite noire) ainsi que le signal minimum détectable (droite bleue). On note l'écart type à 3 σ (barres d'erreur rouges) pour chaque concentration du signal photoacoustique mesuré 5 fois.

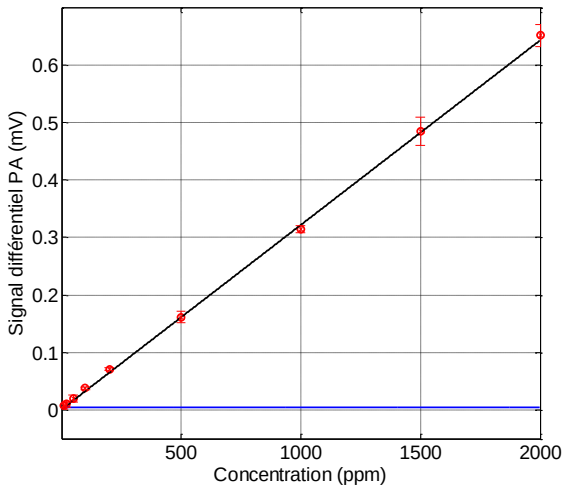


Figure 5.12 – Courbe d'étalonnage de la cellule mini PA v1 tracée à partir de différentes concentrations de méthane.

Le signal minimum détectable est de 4,3 µV dans le cas cette cellule. On peut estimer que le bruit de fenêtre dû à l'interaction entre les fenêtres en verre et le laser n'est pas prépondérant du fait que le signal minimum détectable est faible. La limite de détection de cette cellule est déterminée lorsque la droite de régression, dont le coefficient de détermination est de 0,9997, et la droite horizontale se coupent. La valeur de la limite de détection est de 13,4 ppm.

Cette première cellule donne un résultat qui ne permet pas d'être utilisé pour détecter des faibles concentrations de gaz. Dans l'air, la concentration de méthane est estimée à 1,79 ppm. Cette cellule ne permet pas de descendre en dessous de 13,4 ppm. Cependant, une amélioration de cette limite de détection par la modification de la cellule est possible.

5.4.1.3. Recalage du modèle

La géométrie de la cellule simulée sur COMSOL tient compte des sur-gravures dues à la fabrication. De plus, les volumes perdus du fait que les PIC ne sont pas présents dans les emplacements dédiés ont été ajoutés au modèle.

Le gaz présent dans la cellule est de l'air avec un coefficient d'absorption de 0,018 cm^{-1} correspondant à celui du méthane pour une concentration de 1 000 ppm. La puissance optique laser est de 2 mW. Le maillage pour effectuer cette simulation est extrêmement fin. Cela signifie que la taille des mailles est comprise entre $6{,}4.10^{-4}\ m$ et $6{,}4.10^{-6}\ m$. La base des mailles est tétraédrique. Les couches limites sont également maillées de manière précise afin de bien prendre en compte les phénomènes de pertes aux parois. Ces couches limites ont été maillées avec des éléments de taille de l'ordre de 40 µm. Deux épaisseurs permettent de mailler ces couches limites pour une épaisseur maximum de 57,2 µm (épaisseurs respectives de 26 µm et 31,2 µm).

La géométrie de la cellule a été simplifiée pour effectuer cette simulation. En effet, en réalité les microphones rentrent dans les chambres, les entrée et sortie de gaz ne sont pas fermées par des robinets, il serait donc nécessaire de compléter la géométrie mais les ressources informatiques disponibles étant limitées, la convergence de la solution n'est pas assurée.

Le coefficient de transmission du verre pour une épaisseur de 1 mm égale à 0,88 a été ajouté au modèle pour prendre en compte les pertes dues à l'absorption des fenêtres. La longueur totale d'interaction entre le laser et le gaz est plus importante qu'initialement pensée. En effet, on ajoute la longueur des emplacements pour les circuits photoniques soit 1,5 cm à la longueur de la chambre. En divisant la réponse par le produit du coefficient d'absorption, de la puissance optique et de la sensibilité des microphones de 7,94 mV/Pa pour les microphones Knowles, on obtient la constante de cuve en fonction de la fréquence présentée Figure 5.13.

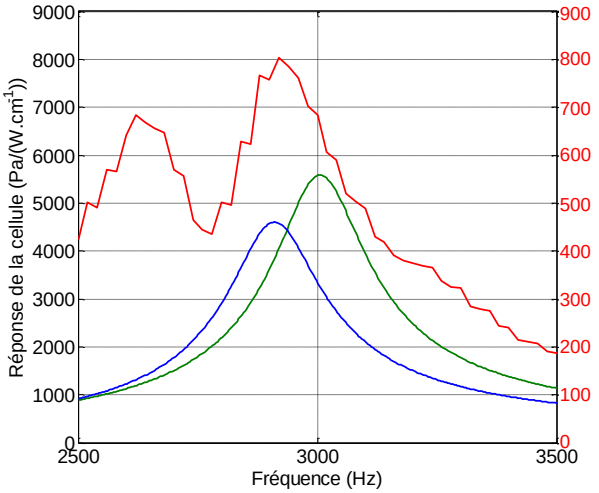


Figure 5.13 – Réponse de la cellule expérimentale (en rouge) et comparaison avec les simulations des réponses de cellule construites à partir des réponses différentielles par FEM en résolvant l'équation d'Helmholtz (courbe verte) et en résolvant la formulation FLNS (courbe bleue) pour la cellule mini PA v1. Les graduations à droite en rouge sont associées à la courbe expérimentale.

Les courbes différentielles d'Helmholtz, en vert, et FLNS, en bleu, possèdent des fréquences de résonance respectives de 3 000 Hz et 2 910 Hz. La valeur expérimentale, sur la courbe rouge, est de 2 920 Hz. Cette fréquence se rapproche de la formulation FLNS. En outre, on observe un seul pic de résonance acoustique. La simulation ne tient pas compte des tuyaux d'arrivée et de sortie de gaz avec la présence des joints toriques ainsi que des tuyaux flexibles. En revanche, l'amplitude de la réponse expérimentale diffère de l'amplitude théorique. En effet, la Figure 5.13 prédit une constante de cuve de 4 600 $Pa/(W.cm^{-1})$ pour la formulation FLNS tandis que la réponse fréquentielle expérimentale donne une constante de cuve de 804 $Pa/(W.cm^{-1})$. On note également que la tendance du pic à 2 920 Hz suit celle de la simulation FLNS mais avec une amplitude plus faible. La valeur de la constante pour la résolution de l'équation d'Helmholtz est de 5 570 $Pa/(W.cm^{-1})$. Comme cette équation ne prend pas les pertes de manière exacte, sa valeur est de ce fait supérieure à celle de la formulation FLNS.

5.4.2. Cellule de 2ème génération : découpe laser

5.4.2.1. Etude fréquentielle de la cellule de 2ème génération

Cette deuxième cellule étant fermée non plus par de la graisse à vide pour assurer l'étanchéité mais par de la colle, il y a la possibilité d'avoir à quelques endroits entre chaque feuille des passages non collés qui connectent la cellule à l'environnement extérieur. Cela aurait comme conséquence d'avoir un échange de gaz entre celui à analyser dans la cellule et celui à l'extérieur de la cellule. Nous ne possédons pas de moyen permettant de vérifier si l'étanchéité de la cellule est parfaite sans endommager les microphones ou sans contaminer la cellule avec un fluide (par exemple de l'eau).

Pour cette cellule photoacoustique, l'étude en fréquence a été plus courte afin que le signal photoacoustique ne soit pas impacté. Avec un temps d'étude long, il a été observé une dérive du signal, due à de potentielles fuites du système.

La plage de fréquence de modulation du laser est comprise entre 1 000 Hz et 3 200 Hz avec un pas de 20 Hz. Le mélange de gaz comprend 2 000 ppm de méthane dans de l'azote. La sensibilité et la constante de temps du filtre passe bas de la détection synchrone ont été revues respectivement à 2 mV et à 300 ms afin d'être mieux adaptées au signal généré dans cette cellule. Afin que les tuyaux impactent le moins possible le comportement acoustique de la cellule, ils ont été pincés afin de créer un volume de cellule fermé. Les signaux des microphones A et B ainsi que le signal différentiel sont tracés et présentés sur la Figure 5.14 ci-après.

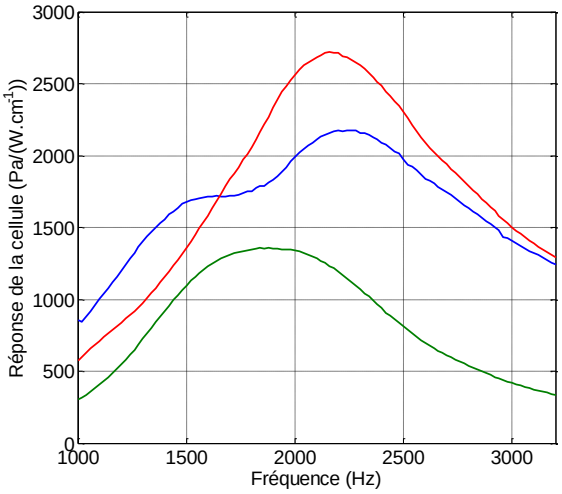


Figure 5.14 – Réponse de la cellule mini PA v2 en fonction de la fréquence de modulation. Réponses des microphones A (courbe bleue) et B (courbe verte) ainsi que le signal différentiel (courbe rouge).

La tendance du signal différentiel (en rouge sur la Figure 5.14) s'apparente à une courbe lorentzienne. Le signal photoacoustique obtenu se rapproche du signal que l'on peut simuler d'une cellule DHR. Les signaux des microphones A (en bleu) et B (en vert) ne sont pas parfaitement lorentziens. Cependant, on remarque que les signaux possèdent une opposition de phase correcte. En effet, le signal différentiel se rapproche de la somme des amplitudes A et B à la résonance. En ce qui concerne cette fréquence, nous pouvons l'estimer à 2 180 Hz. Le facteur de qualité quant à lui est de 1,33. Ce facteur n'est pas très haut car la longueur d'onde acoustique est de l'ordre de la longueur de la chambre. La cellule DHR résonne mais pas de manière optimale. La constante de cellule à la résonance est de 2 720 $Pa/(W.cm^{-1})$. Cela signifie que la constante est plus de 3 fois supérieure à celle de la cellule de 1ère génération.

Notre système est composé ici d'une fenêtre en silice de 8 mm d'épaisseur. Cela signifie que le faisceau laser subit des pertes non-négligeables en traversant cette épaisseur de SiO_2.

Après passage du laser à travers la fenêtre en silice, on mesure une puissance optique de 1,7 mW

5.4.2.2. Etalonnage de la cellule de 2ème génération

Avec une constante de cellule améliorée, nous pouvons faire l'hypothèse que la limite de détection de cette cellule le sera également. Afin de vérifier ce postulat, nous étalonnons la cellule en travaillant à la fréquence de résonance de celle-ci. Cette courbe est tracée à partir de dilutions de méthane dans de l'azote afin d'obtenir les concentrations allant de 10 ppm à 2 000 ppm. La Figure 5.15 présente la courbe d'étalonnage ainsi obtenue pour la cellule mini PA v2. Les écarts type à 3 σ (barres d'erreur rouges) pour chaque concentration du signal photoacoustique mesuré 5 fois sont présentés ici mais sont très faible. La répétabilité de la mesure photoacoustique est de bonne qualité.

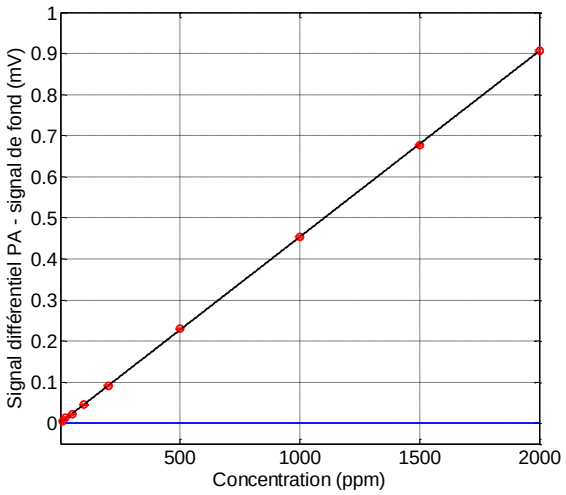


Figure 5.15 – Courbe d'étalonnage de la cellule mini PA v2 tracée à partir de différentes concentrations de méthane.

La cellule mini PA v2 possède une section de chambre plus petite que celle de la cellule de 1ère génération. De ce fait, le faisceau laser traversant la chambre a plus de chance d'être réfléchi sur les parois de la cellule. Cela a pour effet d'échauffer les parois et donc de créer une onde de température. Cette onde peut être considérée comme un signal de fond qui parasite la mesure photoacoustique. De plus, le faisceau laser passe à travers une fenêtre en silice. Il y a génération d'un autre bruit lié à la création d'une onde de chaleur due à l'interaction entre le laser et la fenêtre. La somme de ces deux ondes est appelée bruit de fond. C'est ce signal, ou *offset*, qu'il est nécessaire de soustraire au signal photoacoustique moyen pour chaque concentration de méthane afin de pouvoir déterminer la limite de détection réelle de la cellule.

La Figure 5.15 montre le signal photoacoustique auquel on soustrait le signal de fond en fonction de la concentration de méthane. L'*offset* du signal de fond correspond à la valeur

moyenne du signal minimum détectable par les microphones, c'est-à-dire en présence d'azote. La valeur de trois fois l'écart type ($3\,\sigma_{N_2}$) autour de la moyenne du signal obtenu avec de l'azote devient alors le bruit minimum détectable permettant de déterminer la limite de détection de la cellule. La droite de régression, possédant un excellent coefficient de détermination R^2 = 0,99996, croise donc la droite horizontale d'équation $3\,\sigma_{N_2}$ et nous estimons la limite de détection à 650 ppb de méthane.

5.4.2.3. Vérification de la limite de détection

Il est possible de vérifier si la limite de détection estimée est correcte en effectuant des mesures de signaux photoacoustiques pour des concentrations de méthane de quelques ppm. Nous comparons le signal photoacoustique obtenu avec de l'azote (correspondant au bruit de fond) avec le signal photoacoustique mesuré pour des concentrations de 2 ppm et de 5 ppm de méthane (cf. Figure 5.16).

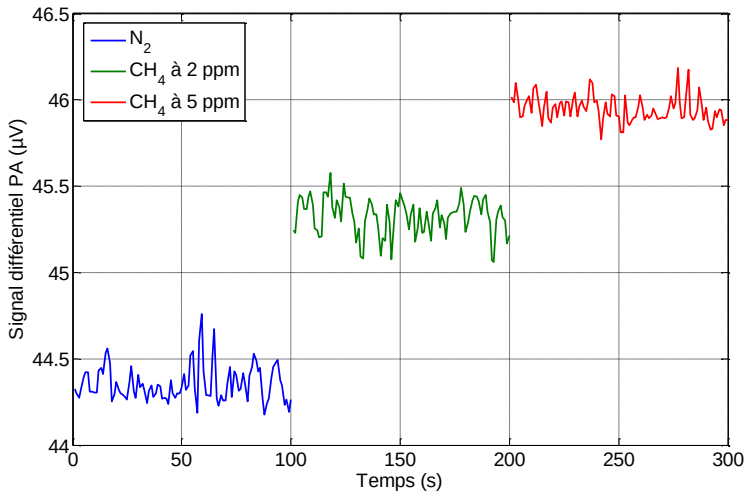


Figure 5.16 – Signaux photoacoustiques pour de l'azote (bleu), pour 2 ppm de méthane (vert) et pour 5 ppm de méthane (rouge) mesurés avec la cellule mini PA v2.

A partir de la figure ci-dessus, on remarque que les signaux photoacoustiques mesurés avec de l'azote et avec 2 ppm de méthane ne se recouvrent pas. En effet, l'écart autour de la valeur moyenne de la mesure pour 2 ppm ne coupe pas l'écart autour de la valeur moyenne de la mesure pour l'azote. Nous pouvons en conclure que la cellule photoacoustique mini PA v2 permet aisément de détecter une concentration de méthane de moins de 2 ppm. L'estimation de la limite de détection à 650 ppb de méthane n'est donc pas erronée. Nous pouvons alors affirmer que cette cellule est plus performante en termes de limite de détection que celle de 1ère génération.

5.4.2.4. Recalage du modèle

Les paramètres de l'étude pour cette cellule sont très proches de la cellule précédente. La puissance optique et la nature du gaz restent les mêmes. Le maillage général est extrêmement fin également mais la taille des mailles varie entre 5.10^{-4} m et 5.10^{-6} m. Les couches limites sont maillées de manière identique à la première cellule.

Cette cellule de deuxième génération ne contient pas de volumes supplémentaires liés à des sur-gravures des feuilles métalliques étant donné que la méthode de fabrication est la découpe laser. La géométrie de la cellule comprend, en plus des chambres et capillaires, les volumes des microphones compris entre le port acoustique et la membrane ainsi que les entrée et sortie de gaz représentés par des cylindres d'un diamètre égal à 0,5 mm associé à l'entrée dans la feuille et ensuite de 0,25 mm correspondant aux conduits dans la pièce en impression 3D où sont collés les tuyaux.

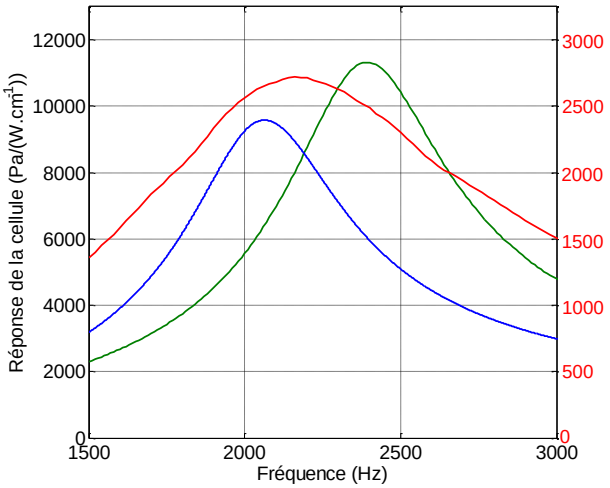


Figure 5.17 – Réponse de la cellule expérimentale (en rouge) et comparaison avec les simulations des réponses de cellule construites à partir des réponses différentielles par FEM en résolvant l'équation d'Helmholtz (courbe verte) et en résolvant la formulation FLNS (courbe bleue) pour la cellule mini PA v2. Les graduations à droite en rouge sont associées à la courbe expérimentale.

La réponse en fréquence a été calculée pour de l'air avec un coefficient d'absorption de 0,018 cm^{-1} et une puissance optique de 2 mW. En divisant la réponse par le produit du coefficient d'absorption, de la puissance optique et de la sensibilité des microphones de 7,94 mV/Pa pour les microphones Knowles, on obtient la constante de cuve en fonction de la fréquence présentée Figure 5.17.

La fréquence de résonance est de 2 065 Hz pour la formulation FLNS. La fréquence de résonance expérimentale mesurée est de 2 180 Hz. On a donc un écart de 5,5 %. En revanche, en termes de constante de cellule, il y a un écart de 72 % entre la valeur théorique FLNS de 9 580 $Pa/(W.cm^{-1})$ et la valeur expérimentale 2 720 $Pa/(W.cm^{-1})$. L'origine de l'écart peut

résider dans le fait que la source d'échauffement du gaz dans la cellule simulée est homogène dans la chambre et n'interagit pas avec les parois tandis que dans la cellule réalisée, le faisceau n'est pas parfaitement collimaté. Il y a une partie du faisceau qui est en contact avec les murs de la chambre et donc une partie de la lumière qui n'est pas utilisée pour la génération d'onde photoacoustique. Cette partie de lumière interagissant avec les parois génère un signal de fond qui s'ajoute au signal photoacoustique. On note également, comme pour la cellule précédente, que la constante de cellule simulée avec l'équation d'Helmholtz est plus grande que l'estimation avec la formulation FLNS avec une valeur de 11 320 $Pa/(W.cm^{-1})$.

5.4.3. Bilan des cellules conçue par empilement de feuilles de métal

Ces deux premières cellules photoacoustiques nous ont permis de mettre en évidence la difficulté d'obtenir des résultats en concordance avec les simulations numériques. La maitrise de l'étanchéité de la cellule, d'un alignement parfait tout au long de la cellule sans réflexion aux parois peuvent handicaper la mesure photoacoustique et donc rendre l'estimation des constantes de cellule biaisée. La première cellule fabriquée par gravure photochimique possède des sur-gravures qui rendent le montage final de la cellule plus compliqué. Ces sur-gravures ont pour conséquences :

- d'avoir les microphones directement dans les chambres au lieu de les avoir tangent ;
- d'utiliser des fenêtres en verre au lieu des circuits photoniques de type AWG ou guide d'onde ;
- de placer ces fenêtres à l'extérieur de la cellule et d'ajouter des volumes d'air à celui de la chambre éclairée ;
- d'avoir la présence de résonateurs d'Helmholtz secondaires du fait que les conduits d'entrée et de sortie de gaz sont de la même taille que les capillaires.

La seconde cellule tente de pallier ces difficultés de fabrication en utilisant la découpe laser comme méthode de réalisation. Les dimensions des éléments constituant la cellule sont conformes mais la difficulté réside dans l'étanchéité des feuilles métalliques assemblées les unes contre les autres. La solution choisie a été de coller les feuilles entre-elles. Les conduits d'entrée et de sortie de gaz dans la cellule étant plus petits, on supprime l'effet de résonateur d'Helmholtz secondaire.

Ces deux cellules ont tout de même, malgré leurs défauts respectifs, permis de détecter du méthane à hauteur de 13,4 ppm pour la cellule mini PA v1 et de 650 ppb pour la cellule mini PA v2. Les simulations numériques ont montré que la constante de cellule est améliorée entre les deux cellules. Cela vient du fait que le volume de la cellule est plus faible dans la 2ème

cellule. Cependant, la constante de cellule expérimentale est assez éloignée de la valeur théorique. Le non-isolement de celle-ci par rapport aux tuyaux qui amènent le gaz à l'intérieur génère des perturbations de comportement. Pour la deuxième cellule, l'interaction entre le laser et les parois génère des pertes au niveau de l'excitation des molécules et donc une valeur de la constante bien plus faible que la constante simulée.

Après avoir mesuré des concentrations de méthane au moins supérieures à 0,5 ppm, nous allons tenter d'améliorer les performances du système avec l'utilisation d'une troisième cellule, fabriquée par fusion de poudres métalliques.

5.5. Utilisation de la cellule fabriquée par fusion de poudres de métal

5.5.1. Etude fréquentielle de la cellule

L'étude en fréquence de cette cellule photoacoustique est effectuée sur un intervalle en fréquence proche de celui de la cellule mini PA v2 : entre 1 200 Hz et 3 200 Hz. Le volume de la cellule est légèrement plus petit (25,5 mm^3) que celui de la mini PA v2 (34 mm^3). Cela implique que la fréquence de résonance de la cellule reste relativement proche de celle mesurée pour la cellule précédente. La puissance optique moyenne lors de la mesure, le coefficient d'absorption du méthane et la sensibilité des microphones restent inchangés par rapport aux précédentes cellules. Leur valeur est utilisée pour tracer la constante de la cellule de la Figure 5.18 ci-dessous.

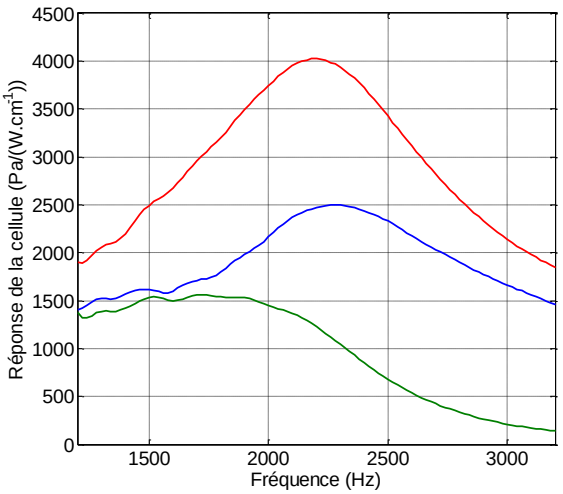


Figure 5.18 – Réponse de la cellule mini PA 3D en fonction de la fréquence de modulation. Réponses des microphones A (courbe bleue) et B (courbe verte) ainsi que le signal différentiel (courbe rouge).

Les tuyaux de la cellule n'ont pas été pincés lors de la mesure, contrairement à ceux de la cellule mini PA v2. On observe donc de faibles fluctuations des signaux des microphones A et B. Cependant, cela ne gêne pas l'acquisition du signal différentiel de la cellule permettant de déterminer la réponse de cellule. La constante de cellule est de 4 025 $Pa/(W.cm^{-1})$ à $f_{rés} = 2\,200\ Hz$. La constante est plus grande que celle de la mini PA v2. Le facteur de qualité du signal différentiel est estimé à 1,22. Celui-ci est quasi-équivalent à celui de la cellule de 2ème génération (Q = 1,3).

5.5.2. Etalonnage de la cellule

Les dilutions effectuées pour l'étalonnage de cette cellule ont été réalisées pour obtenir des concentrations faibles de méthane. L'intervalle en concentrations débute à 0,5 ppm jusqu'à 2 000 ppm de méthane dans de l'azote. Les mesures réalisées pour les différentes concentrations sont placées dans un graphique présenté dans la Figure 5.19 ci-après. Les écarts type à 3 σ (barres d'erreur rouges), comme pour la mini PA v2 sont très faibles.

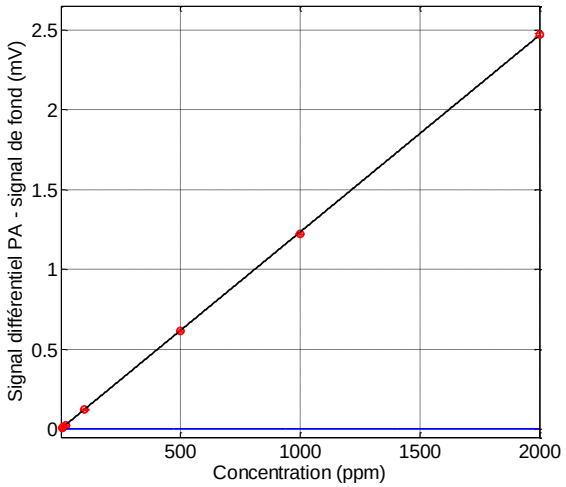


Figure 5.19 – Courbe d'étalonnage de la cellule mini PA 3D tracée à partir de différentes concentrations de méthane.

Avec cette cellule, nous sommes également en présence d'un signal de fond. Cette valeur d'*offset* est soustraite des valeurs moyennes enregistrées pour chacune des concentrations d'étude. La droite de linéarisation, qui a pour coefficient de détermination R^2 = 0,99998, intersecte la droite horizontale d'équation 3 σ_{N_2} à la valeur de la limite de détection égale à 92 ppb.

Avec celle cellule, nous sommes capable de détecter des concentrations de gaz de 6 fois plus faibles qu'avec la cellule de 2ème génération et plus de 130 fois plus faibles qu'avec la cellule de 1ère génération.

5.5.3. Vérification de la limite de détection

La limite de détection de la cellule mini PA 3D a été estimée à un peu moins de 100 ppb. Il est possible de comparer la valeur moyenne du signal photoacoustique en présence d'azote avec deux gaz composés de différentes concentrations en méthane : 0,5 ppm de méthane dans l'azote préparé par dilution et de l'air de la pièce d'expérimentation où la concentration en méthane est de 1,79 ppm. La Figure 5.20 ci-après trace la valeur moyenne de ces signaux dans le temps.

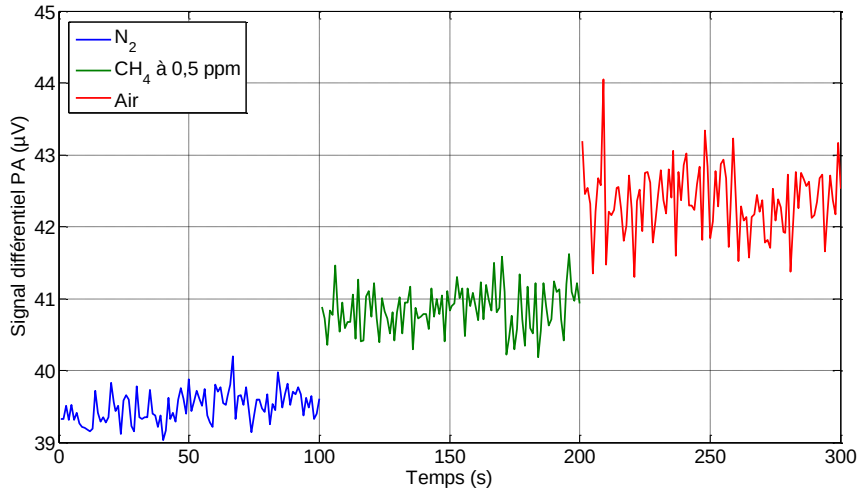


Figure 5.20 – Signaux photoacoustiques pour de l'azote (bleu), pour 0,5 ppm de méthane (vert) et pour de l'air (rouge) mesurés avec la cellule mini PA 3D.

Nous observons que le signal généré par la désexcitation du méthane présent dans l'air (courbe rouge) a pour valeur moyenne 42,35 µV. Cette valeur est supérieure à la moyenne du signal minimum détectable avec l'azote (courbe bleue) qui est égale à 39,49 µV. Le méthane présent dans l'air est donc bien détectable par la cellule photoacoustique. Le signal photoacoustique mesuré avec 500 ppb de méthane est quant à lui de 40,84 µV. Si l'on soustrait l'écart type (0,31 µV) à la valeur moyenne du signal pour 500 ppb, on a un signal de 40,53 µV. De même, si l'on ajoute l'écart type de la valeur moyenne du signal pour de l'azote (0,21 µV), on obtient un signal de 39,7 µV. Lorsque l'on compare ces deux valeurs, on observe qu'elles ne se superposent pas. Nous pouvons donc affirmer que le capteur peut au moins détecter 500 ppb de méthane voire moins et donc que l'estimation de la limite de détection à 92 ppb parait juste.

5.5.4. Recalage du modèle

Les paramètres de l'étude pour la simulation de cette cellule sont les mêmes que celles décrites dans les paragraphes 5.4.1.3 et 5.4.2.4 à la différence que le coefficient de transmission des fenêtres en BaF_2 est de 0,95. Le maillage général de la cellule est un peu plus

gros du fait qu'un maillage plus fin génère des erreurs lors de la construction des couches limites. La taille des mailles varie donc de 9.10^{-4} m à 4.10^{-5} m. Les chambres et les capillaires sont cylindriques, de dimensions correspondant à la cellule fabriquée. On prend également en compte les volumes des microphones MEMS et des conduits d'entrée et de sortie de gaz.

A partir du champ de pression dans la cellule, on remonte au signal détecté par les microphones par l'intermédiaire de points de mesure à la surface supérieure des microphones. On peut alors tracer la réponse des microphones A et B ainsi que la réponse différentielle de la cellule (cf. Figure 5.21).

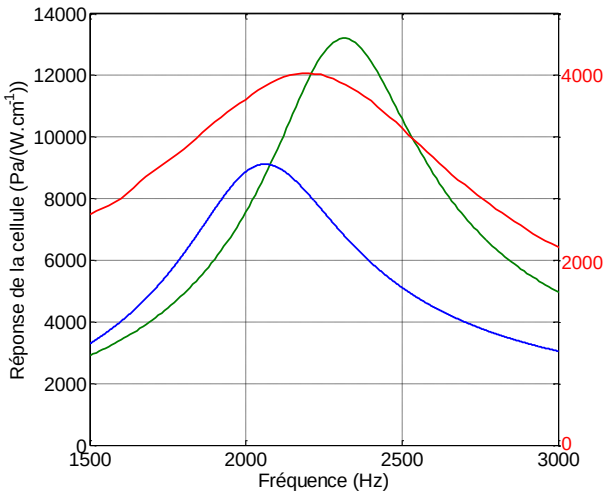


Figure 5.21 – Réponse de la cellule expérimentale (en rouge) et comparaison avec les simulations des Réponses de cellule construites à partir des réponses différentielles par FEM en résolvant l'équation d'Helmholtz (courbe verte) et en résolvant la formulation FLNS (courbe bleue) pour la cellule mini PA 3D. Les graduations à droite en rouge sont associées à la courbe expérimentale.

La constante de cuve estimée à partir de la réponse fréquentielle est de 9 118 $Pa/(W.cm^{-1})$ à 2 060 Hz pour la formulation FLNS et de 13 200 $Pa/(W.cm^{-1})$ à 2 311 Hz pour la résolution de l'équation d'Helmholtz. Les valeurs de fréquence se rapprochent de la valeur déduite de la courbe expérimentale présentée sur la Figure 5.18. On observe un fort écart entre les valeurs de constantes de cellule théorique et expérimentale, mesurée à 4 025 $Pa/(W.cm^{-1})$ lors de l'expérimentation. Il est évident que la puissance déposée dans la cellule expérimentale n'est pas la totalité de la puissance émise par le laser. L'alignement de la cellule avec le laser est un point crucial qui varie énormément en fonction des conditions. De plus la simulation ne tient pas compte de la rugosité des parois et du fait que le faisceau laser est légèrement divergent et donc qu'une partie de la lumière entre en contact avec les parois. En outre, nous pouvons noter que la fréquence de résonance théorique de la formulation FLNS et la fréquence expérimentale (2 200 Hz) ont 6,2 % de différence.

Cette cellule possède un potentiel en termes de détection de gaz car la constante de cuve mesurée est importante. L'utilisation avec d'autres gaz plus absorbants permettrait de passer en dessous des 100 ppb en limite de détection.

5.6. Optimisation de la cellule fabriquée par fusion de poudre de métal

Le dernier prototype réalisé a montré la capacité de la technique de frittage de poudres métalliques à fabriquer des cellules PA de petites dimensions. Le cycle de réalisation est facilité étant donné qu'un simple fichier, provenant d'un logiciel de conception assistée par ordinateur, contenant les dimensions de la cellule est utilisé par l'équipement de production. A partir d'ici, nous pouvons repenser les dimensions de la cellule afin d'améliorer le signal différentiel et donc d'augmenter la constante de cuve et de diminuer la limite de détection. Pour ce faire, il est nécessaire d'optimiser la géométrie de la cellule.

Les méthodes d'optimisation numériques nécessitent un grand nombre d'appels du modèle numérique de la cellule. En fonction du nombre de paramètres de conception, de la méthode utilisée et de la précision recherchée, ce nombre peut atteindre plusieurs centaines, voire plusieurs milliers. Dans notre cas, un calcul unitaire FLNS est effectué en deux heures sur un nœud de calcul utilisant 20 processeurs (fréquence d'horloge de 2,9 MHz) possédant une mémoire de 256 Go. S'il est nécessaire de faire 200 calculs pour trouver une conception optimale, il faudra 400 heures, soit plus de 15 jours de mobilisation du calculateur. Afin de pallier cette stratégie coûteuse en temps, il peut être intéressant d'utiliser un modèle de substitution appelé « métamodèle » pour remplacer le modèle numérique coûteux [116].

5.6.1. La métamodélisation

Lorsque l'on travaille avec des modèles numériques, on souhaite prédire la réponse de ces modèles pour un jeu donné de paramètres d'entrée. Afin de diminuer le temps de calcul et donc l'utilisation des ressources informatiques, une approximation de la solution numérique coûteuse peut être effectuée par l'utilisation d'un métamodèle beaucoup plus rapide à évaluer mais suffisamment précis pour fournir un optimum valable. La création du métamodèle passe par une phase d'entrainement sur un ensemble de calculs effectués avec la méthode numérique « haute-fidélité » pour des jeux de paramètres d'entrée couvrant au mieux l'espace de conception.

5.6.1.1. Le plan d'expérience

Il est nécessaire pour cela d'évaluer un nombre *n* de points, ou jeux, contenant *m* paramètres pour obtenir la solution des modèles. Le plan d'expérience consiste à choisir les jeux de paramètres d'entrée. Ce choix peut s'effectuer aléatoirement mais cette méthode n'est pas la plus adéquate car la répartition des points dans l'espace des paramètres n'est pas parfaite. Si l'on prend un exemple de 2 paramètres qui peuvent varier aléatoirement entre 0 et 1 et que le modèle donne une grandeur qui dépend de ces paramètres suivant une fonction mathématique quelconque, nous pouvons obtenir un maillage comme celui présenté sur la Figure 5.22 pour 7 jeux de paramètres (a ; b).

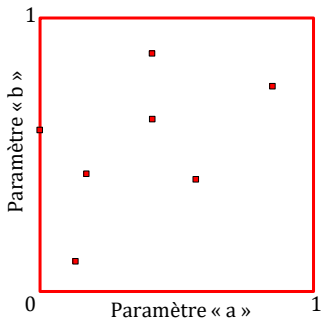


Figure 5.22 – Exemple de maillage aléatoire à 2 paramètres. Les carrés rouges correspondent à une grandeur qui dépend du couple de paramètre (a ; b).

On observe sur la figure ci-dessus que l'ensemble des couples de paramètres (a ; b) ne couvrent pas assez bien l'espace des paramètres d'entrée.

Il est possible d'utiliser des méthodes plus perfectionnées pour remplir l'espace des paramètres de manière plus homogène. En mathématiques, ces méthodes sont basées sur des critères appelés miniMax et Maximin permettant d'optimiser la distance entre les points correspondant aux jeux de paramètres [117]. Le critère miniMax consiste à vérifier que les points du plan d'expérience ne sont pas trop éloignés de tous les points du domaine. L'objectif est alors de minimiser le maximum de la distance entre un point aléatoire du domaine et un point du plan d'expérience. Pour le second critère appelé Maximin, on cherche à augmenter le plus possible la distance entre les points du plan d'expérience. L'objectif est alors de maximiser la distance minimale entre les points du plan d'expérience. Il existe une méthode pour remplir au mieux l'espace des paramètres : il s'agit de l'utilisation de plans hypercubes latins avec utilisation de la méthode Maximin. Avec cette méthode, on minimise la distance maximale d'un point du domaine et un point de l'échantillon en couvrant au mieux l'espace du plan d'expérience (cf. Figure 5.23).

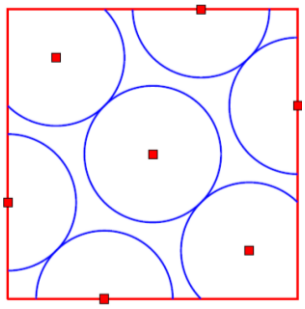


Figure 5.23 – Représentation d'une répartition par plans hypercubes latins avec l'utilisation de la méthode Maximin.

Afin de déterminer la géométrie optimale, nous allons définir notre plan d'expérience couvrant de manière optimale le champ des paramètres à appliquer aux modèles construits par la méthode des éléments finis sur un intervalle en fréquence.

5.6.1.2. L'entrainement du métamodèle

La seconde étape est l'entrainement du métamodèle afin de pouvoir prédire la réponse de la cellule pour un jeu de paramètres quelconque. Une fois la réponse du modèle en ces *n* points obtenue, le métamodèle établit la relation statistique entre les données d'entrée et la sortie du modèle. L'intérêt du modèle de substitution se trouve au niveau du temps d'évaluation : il est extrêmement faible.

Il est nécessaire de faire le moins de calculs « haute-fidélité » possible car, le maillage du modèle étant extrêmement fin (maille de l'ordre quelques micromètres), le temps de calcul d'une seule étude en fréquence avoisine les 2 heures et nécessite près de 200 giga-octets de mémoire. Pour réduire le temps de calcul total, le modèle est évalué pour quelques valeurs de paramètres géométriques différents puis une interpolation entre ces évaluations est réalisée. Une interpolation de la sortie par un polynôme est un exemple de métamodèle. Cependant il existe des métamodèles plus complexes permettant de s'adapter à au mieux au problème visé.

Le métamodèle du signal photoacoustique utilise la méthode de krigeage, développée par Daniel Krige en 1951 [118] puis par George Matheron en 1963 [119]. Elle fait appel à des processus aléatoires gaussiens afin de déterminer et de réduire l'écart entre la valeur prédite et la valeur la plus probable du modèle. Avec cette méthode d'interpolation, les valeurs inconnues sont estimées à partir d'un voisinage de points échantillonnés. Selon le nombre de points utilisés pour l'entrainement et la difficulté de représentation de la surface de réponse, il est possible d'approximer presque parfaitement le modèle original.

5.6.1.3. La prédiction

Une fois le métamodèle obtenu, on peut l'utiliser pour prédire la réponse d'un modèle pour un jeu de paramètres donné et de manière quasi instantanée. Dans le cas de notre cellule

photoacoustique, les valeurs de sortie sont l'amplitude des signaux des chambres excité et non-excitée, l'amplitude du signal différentiel, la fréquence de résonance ainsi que le facteur de qualité du système. On peut également faire une recherche d'optimum globale [120] de la cellule dans un temps de l'ordre de la minute en appliquant ou non une contrainte : par exemple la valeur maximum de fréquence de résonance que l'on souhaite obtenir.

5.6.2. Conception optimale de la géométrie de la cellule

5.6.2.1. Paramètres de l'étude

La première étape pour calculer un métamodèle est la définition des paramètres que l'on souhaite faire varier et les paramètres fixes. Comme nous l'avons vu dans un chapitre précédent, l'amplitude du signal différentiel est inversement proportionnelle au volume de la cellule. De ce fait, l'amplitude va avoir tendance à augmenter lorsque l'on allonge les chambres et lorsque l'on diminue leur section. Lors de la recherche d'un optimum pour l'amplitude du signal, il est prévisible que le plus petit rayon et la plus grande longueur donnera le meilleur signal photoacoustique. Nous avons donc décidé de fixer la section des chambres par l'intermédiaire du rayon (R_{cell}) et de faire varier leur longueur (L_{cell}) ainsi que le rayon et la longueur des capillaires (respectivement R_{cap} et L_{cap}). La Figure 5.24 résume la géométrie d'étude de la cellule ainsi que les paramètres variables et fixes. Les chambres et capillaires ont une section cylindrique. On note également la présence des conduits d'entrée et de sortie de gaz dans ce modèle. Plus le modèle est complet, plus la réponse de la cellule sera fidèle à la réalité.

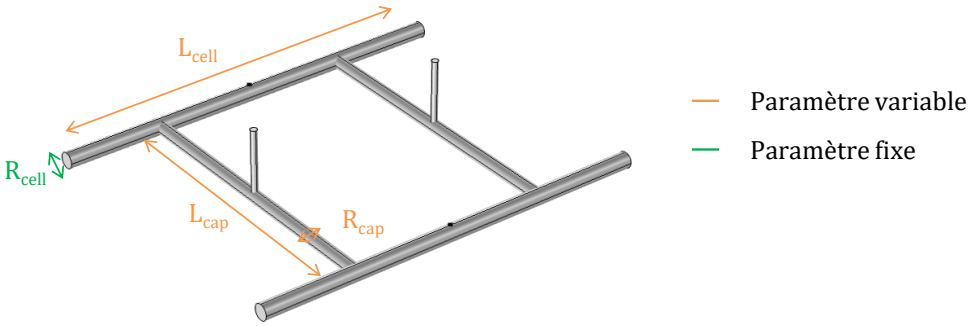


Figure 5.24 – Géométrie de la cellule photoacoustique à optimiser avec les différents paramètres que l'on fait varier et que l'on fixe.

Après avoir choisi les paramètres, on définit les intervalles de variation de ces derniers. Le Tableau 5.3 ci-après récapitule les intervalles choisis. L'un des critères est qu'il faut conserver une taille de cellule miniature. La longueur maximale des chambres et des capillaires est donc de 20 mm. Le rayon des capillaires doit être au maximum égal à celui des chambres. S'il est supérieur, il y a un problème de maillage lors de son élaboration et le modèle ne peut pas se lancer. Le grand intervalle entre le minimum et le maximum de la longueur des

capillaires est sélectionné afin de ne pas être contraint de travailler seulement avec des basses fréquences. En effet, la fréquence de résonance d'un résonateur d'Helmholtz est inversement proportionnelle à la longueur de ces derniers et au volume de la cellule. Des calculs préliminaires ont montré que si les longueurs des capillaires et des chambres sont à leur valeur minimale, respectivement 7 mm et 10 mm, la fréquence de résonance serait élevée (supérieure à 7 000 Hz).

Tableau 5.3 – Intervalles des paramètres d'étude pour le calcul d'un métamodèle pour la cellule mini PA 3D

Rayon des chambres (mm) – *fixe*	Longueur des chambres (mm) – *variable*		Rayon des capillaires (mm) – *variable*		Longueur des capillaires (mm) – *variable*	
	min	*max*	*min*	*max*	*min*	*max*
0,35	10	20	0,1	0,35	7	20

Dans le but de calculer la réponse fréquentielle de la cellule de manière à obtenir la fréquence de résonance, il est nécessaire d'effectuer le calcul sur une plage en fréquence étendue. Les simulations lancées sont calculées pour les fréquences comprises entre 1 000 Hz et 7 000 Hz. Comme nous avons pu le voir dans la sous-partie 5.6.1, il est nécessaire de lancer un nombre minimum de calculs afin de couvrir les coins de l'espace des paramètres. Etant donné que nous avons 3 paramètres variables, il faut lancer au minimum $2^3 = 9$ modèles. Cependant, il est nécessaire d'ajouter d'autres modèles afin de remplir au mieux notre hypercube latin en 3 dimensions. 25 simulations ont été lancées au total pour ensuite construire un métamodèle.

5.6.2.2. Résultats des simulations

L'amplitude du signal photoacoustique ainsi que la fréquence de résonance peuvent être déduits du métamodèle construit à partir des 25 calculs effectués. La Figure 5.25 ci-après représente de manière surfacique le résultat de l'entrainement du métamodèle à l'aide de ces 25 simulations. Les trois surfaces représentent l'amplitude du signal photoacoustique suivant que la longueur des capillaires (a), le rayon des capillaires (b) ou la longueur des chambres (c) soit un paramètre fixe et que les deux autres soient variables. Les points blancs représentent les calculs « haute-fidélité » utilisés pour construire le métamodèle.

On remarque, pour chacune des surfaces, qu'il existe une zone ou le signal photoacoustique est maximisé (zone en jaune). A l'aide d'une méthode d'optimisation globale, il est possible avec le métamodèle de trouver le triplet de paramètres permettant d'obtenir le meilleur signal photoacoustique. Afin de pouvoir travailler avec des microphones MEMS du commerce ayant des réponses linéaires entre 20 Hz et 7 000 Hz en général, il est nécessaire

de fixer une fréquence de résonance de la cellule inférieure à cette fréquence haute. Nous avons donc choisi comme contrainte de maximiser le signal photoacoustique pour une géométrie résonant en dessous des 5 000 Hz.

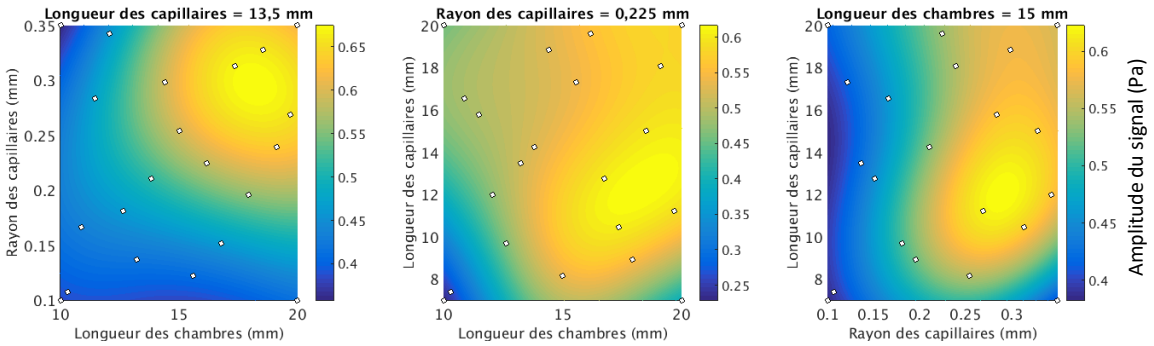


Figure 5.25 – Représentations graphiques de l'amplitude du signal différentiel en fonction des paramètres suite à la création du métamodèle d'une cellule PA possédant des chambres de rayon égal à 350 µm. Les points blancs représentent des duos de paramètres lancés pour le troisième paramètre fixé : rayon des capillaires fixe (a), longueur des chambres fixe (b) et longueur des capillaires (c).

Avec cette contrainte sur la fréquence de résonance maximale, il est possible de rechercher une géométrie optimale à l'aide du solveur Matlab. Celui-ci nous permet d'obtenir les résultats présentés dans le Tableau 5.4 :

Tableau 5.4 – Résultat de l'optimisation pour un rayon de chambre fixé à 350 µm.

Grandeur	Métamodèle (R_{cell} = 350 µm)
Longueur chambres – L_{cell} (mm)	18
Rayon capillaires – R_{cap} (mm)	0,3
Longueur capillaires – L_{cap}(mm)	13
Amplitude du signal PA (Pa)	0,7
Constante de cellule ($Pa/(W.cm^{-1})$)	**18 800**
Fréquence de résonance (Hz)	**5 000**

Si l'on effectue une simulation sous COMSOL du modèle optimum déterminé par le métamodèle, on peut remarquer que l'amplitude du signal différentiel ainsi que la fréquence de résonance ne sont pas exactement identiques à la prédiction du métamodèle. En effet, sur la Figure 5.26 est représentée la réponse en fréquence simulée de la cellule optimisée. On mesure une fréquence de résonance de 4 930 Hz et une amplitude au pic de résonance de 0,58 Pa, soit une constante de cellule de 16 100 $Pa/(W.cm^{-1})$ pour une puissance optique de 2 mW et un coefficient d'absorption du gaz à 0,018 cm^{-1} . Il y a donc une erreur sur l'amplitude de 14 %.

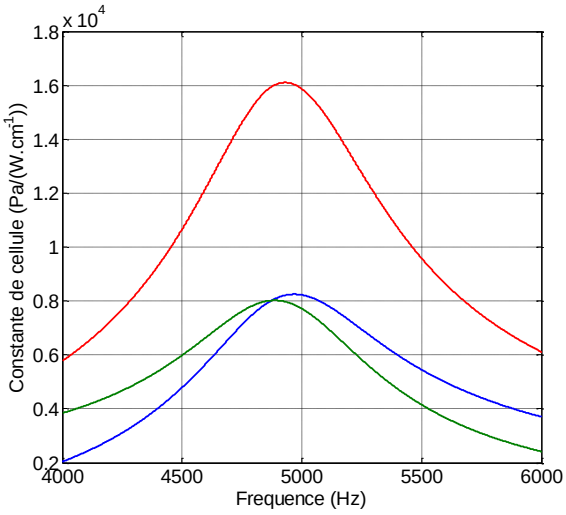


Figure 5.26 – Constante de cellule de la mini PA 3D optimisé pour un rayon des chambres de 350 µm.

Avec une constante de cuve de 16 100 $Pa/(W.cm^{-1})$, on note une optimisation de 43 % par rapport à la constante de la cellule mini PA 3D dans les mêmes conditions de simulation (puissance optique injectée homogène sur toute la longueur de la cellule, coefficient d'absorption).

Il est possible de raffiner le métamodèle construit en rajoutant des calculs précis FEM dans le but de déterminer avec précision le jeu de paramètres optimal et donc de ce fait d'être plus exact quant à l'estimation de l'amplitude du signal photoacoustique et de la fréquence de résonance de la cellule [120]. Pour chaque calcul ajouté au métamodèle, on reconstruit ce dernier afin de déterminer l'amplitude du signal optimale. Le critère d'arrêt réside dans l'écart entre l'estimation du métamodèle de la réponse de la cellule pour un jeu de paramètre et le résultat de la simulation. Si cet écart est inférieur à la valeur fixée de 10^{-4} Pa lors du calcul numérique, la construction du métamodèle s'arrête et on estime que la recherche d'optimum est fiable.

5.6.3. Conclusion

La métamodélisation est une technique qui possède l'avantage premier de réduire le temps de calcul afin de trouver un optimimum fiable en terme de résultat de calcul lorsque l'on a besoin d'effectuer un plan d'expérience qui peut s'annoncer complexe. La technique développée et utilisée au sein du laboratoire LCNA utilise la méthode du krigeage afin d'interpoler le comportement d'un phénomène et donc d'entrainer un métamodèle pour qu'il puisse prédire au mieux celui-ci. Dans le cas de la cellule photoacoustique, cela nous permet d'augmenter de 43 % les performances et donc la limite de détection.

5.7. Bilan des performances et comparaison avec des cellules existantes

5.7.1. Bilan des performances des cellules réalisées

5.7.1.1. Bilan sur la réalisation

Les cellules photoacoustiques miniaturisées ont pour vocation de détecter des traces de gaz dans le MIR. Afin de gagner en efficacité, il a donc été nécessaire d'utiliser pour les fenêtres un matériau transparent entre 2 µm et 10 µm. Les deux premières cellules réalisées possèdent respectivement des fenêtres en verre et en silice. De ce fait, nous avons vu qu'avec ces matériaux, la transmission est supérieure à 90 % pour des longueurs d'onde inférieures à 3,5 µm. Au-delà, les longueurs d'ondes sont absorbées. Avec des fenêtres en BaF_2, présentes sur la troisième cellule développée, nous conservons une transmission de 95 % sur l'intervalle de 2 µm à 10 µm. Dans notre étude du méthane à 3,357 µm, le verre et le BaF_2 transmettent plus de 90 % du faisceau laser pour les cellules de 1ère et de 3ème génération étant donné la faible épaisseur des fenêtres. La cellule de 2ème génération possède une fenêtre de 8 mm qui est découpée avec une machine de découpe mais dont les faces ne sont pas traitées, il y a donc potentiellement des pertes.

5.7.1.2. Courbes d'étalonnages des différentes cellules

Les courbes d'étalonnages des cellules photoacoustiques permettent de connaitre la limite de détection des systèmes. Ces systèmes sont bien sûr caractérisés par leur source laser, leurs microphones, le matériau de leurs fenêtres d'entrée et de sortie et bien entendu par la géométrie et *a fortiori* la taille de la cellule. Si l'on estime que la transmission du verre, de la silice et du BaF_2 est quasiment identique à la longueur d'onde de 3,357 µm, seule la géométrie de la cellule change entre les trois versions de cellule photoacoustique qui ont été réalisées.

Le gaz d'étude pour l'étalonnage est le méthane. Plusieurs concentrations de méthane ont été préparées à partir d'un mélange certifié de méthane avec de l'azote à la concentration de 2 000 ppm. La Figure 5.28 ci-après résume les trois courbes d'étalonnages dressées à partir des signaux photoacoustiques mesurés pour une gamme de concentration avec les trois cellules. Les droites en traits pleins représentent la droite de linéarisation des mesures tandis que les droites horizontales en pointillés représente le signal minimum détectable par les microphones (pour la cellule de 1ère génération, il correspond à la moyenne du signal photoacoustique en présence d'azote tandis que pour les deux autres cellules, il correspond à trois fois l'écart type de la mesure avec de l'azote).

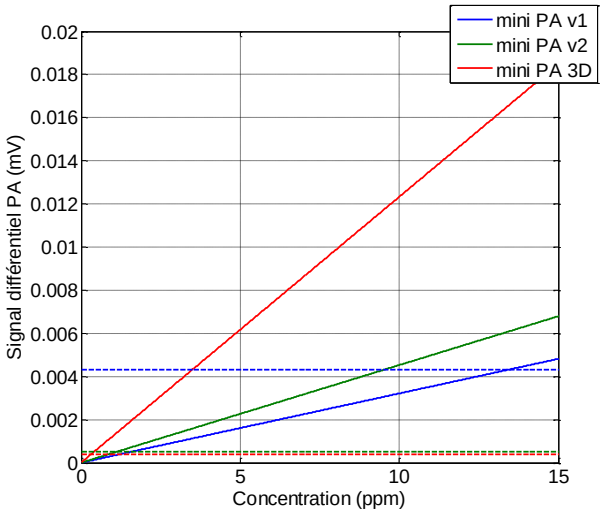
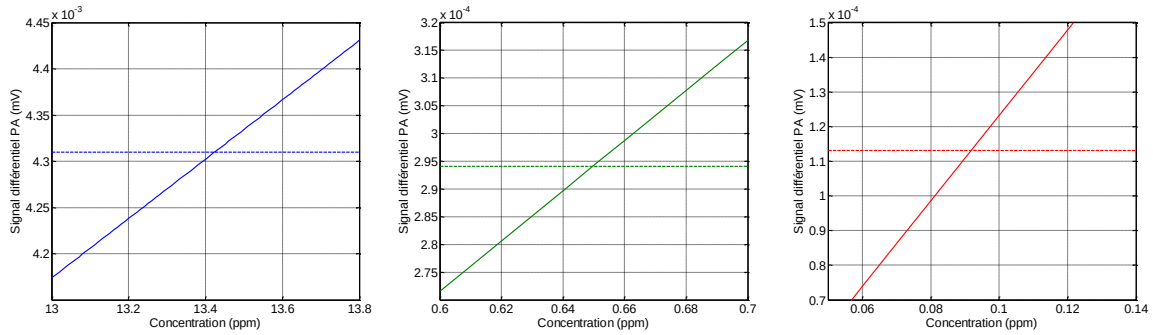


Figure 5.27 – Graphique récapitulatif des courbes d'étalonnages des différentes cellules miniaturisées pour la détection de méthane à 3,357 µm.

Le graphique de la Figure 5.28 (a) nous montre que la pente des droites de linéarisation est respectivement de $3{,}2.10^{-4}$ mV/ppm, de $4{,}5.10^{-4}$ mV/ppm et de $1{,}2.10^{-3}$ mV/ppm pour les cellules mini PA v1, v2 et 3D. Le signal photoacoustique est amélioré à chaque nouvelle version de cellule.



(a) (b) (c)

Figure 5.28 – Agrandissement des courbes d'étalonnage pour la détermination des limites de détection obtenues avec les cellules mini PA v1 (a), mini PA v2 (b) et mini PA 3D (c).

Les limites de détection des trois générations de cellules sont représentées sur le Figure 5.28 (b), (c) et (d). Etant donné que le coefficient directeur des droites de linéarisation augmente avec les générations de cellule, la limite de détection des systèmes diminue et les systèmes deviennent de plus en plus sensibles à la détection de traces de gaz. Les cellules réalisées permettent de détecter au moins respectivement du méthane à 13,4 ppm, 665 ppb et 92 ppb.

Ces limites de détection sont limitées par les microphones. Des microphones MEMS actuellement disponibles chez Knowles ou Infineon Technologies permettent de prédire une amélioration des performances d'un facteur 2 ou plus par rapport aux microphones

actuellement utilisés. De ce fait, la limite de détection serait donc améliorée jusqu'à 46 ppb de méthane avec la cellule de 3ème génération.

Nous pouvons comparer ces limites de détection avec celle obtenue en utilisant avec le même laser la cellule commerciale GASERA PA 201. Nous avons vu que la limite de détection obtenue pour la détection du méthane est de 1,3 ppm. En plus d'avoir une meilleure limite de détection avec les prototypes de 2ème et de 3ème génération, les cellules possèdent un volume bien plus faible. En effet, la cellule mini PA 3D est 46 fois plus petite en volume que la cellule GASERA PA 201 : 25,5 mm^3 contre 1 190 mm^3. Si l'on assemble le système complet composé de la cellule mini PA, du laser ICL et de l'électronique d'alimentation du laser et des microphones ainsi que d'une carte de lecture des microphones, le volume dudit système sera largement inférieur à celui de la cellule commerciale sans la présence du laser.

5.7.1.3. Comparaison des constantes de cuves mesurées pour chacun des systèmes

Les mesures nous ont prouvé qu'il était possible de détecter des concentrations de méthane de l'ordre de la dizaine de ppm jusqu'à sous les 100 ppb. Cependant ces valeurs expérimentales ne sont valables que pour le méthane. Si l'on change de gaz, de laser et même de microphones, nous sommes susceptibles d'améliorer ou *a contrario* de dégrader ces limites de détection. Pour prouver que les systèmes développés sont de plus en plus performant, il est nécessaire de comparer les constantes de cuves entre-elles.

Pour rappel, la constante de cuve correspond à la réponse en fréquence mesurée en mV divisée par la réponse R_M des microphones, de la puissance optique injectée P_{opt} et du coefficient d'absorption α. Pour une concentration de 2 000 ppm, le méthane possède un coefficient d'absorption à la longueur d'onde de 3,357 µm de $\alpha = 0{,}037\ cm^{-1}$. Sont présentées en Figure 5.29 les trois constantes de cellules mesurées à partir d'études fréquentielles des cellules en utilisant 2 000 ppm de méthane avec le laser ICL.

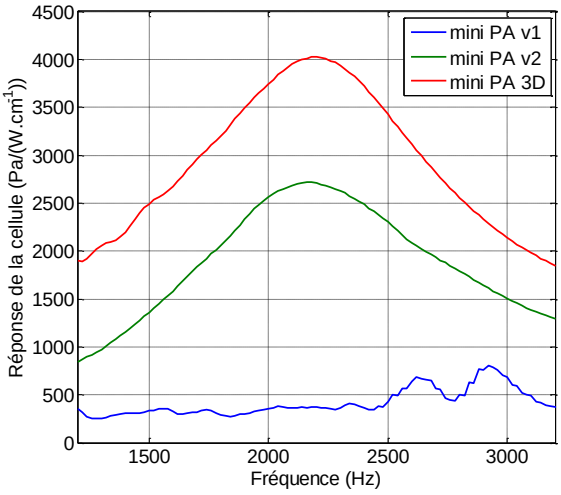


Figure 5.29 – Graphique récapitulatif des réponses des cellules miniaturisées conçues.

La réponse de la cellule de première génération, courbe bleue sur la Figure 5.29, possède un comportement quasi-constant jusqu'à 2 500 Hz où elle augmente pour former les deux pics de résonances à 2 620 Hz et à 2 920 Hz. Si l'on compare cette courbe à celles des réponses des cellules mini PA v2 et mini PA 3D, on observe que son amplitude est bien moins importante. Sa constante de cellule est 7,7 fois plus faible que celle de la cellule mini PA v2 et près de 6 fois inférieure à celle de la mini PA 3D.

La constante de la cellule mini PA v2 est plus grande que la cellule mini PA 3D. Cela étant, la limite de détection est plus faible pour la mini PA 3D. La cellule mini PA v2 ne possède pas de fenêtre de sortie. Il n'a pas été possible de vérifier que le faisceau était parfaitement aligné avec la chambre. De ce fait, il est possible qu'il y ait moins de gaz absorbé et donc que le signal différentiel soit inférieur.

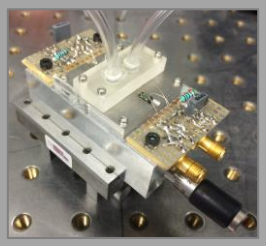
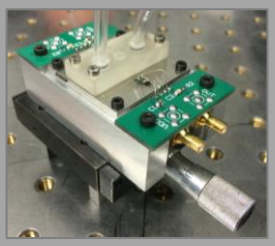
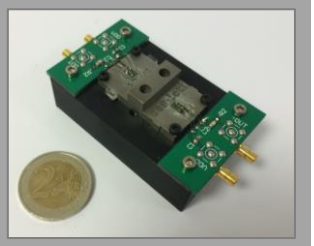
La fréquence de résonance de la cellule mini PA v1 est supérieure aux fréquences des deux autres cellules. La fréquence de résonance d'un résonateur simple d'Helmholtz est proportionnelle à la racine carrée de la section du capillaire et inversement proportionnelle à la racine carrée de la longueur de ce même capillaire et du volume de la chambre. De ce fait, en effectuant le calcul de la fréquence de résonance avec les dimensions réelles des chambres et capillaires et dans le cas de résonateur simple d'Helmholtz, on observe ce même comportement.

5.7.1.4. Comparaison des cellules

L'évolution entre les différentes cellules réalisées concerne la géométrie et la technologie utilisée pour la réaliser. Elle se traduit concrètement en termes de performances. Le Tableau 5.5 présenté sur la page suivante permet de comparer les différentes conceptions de cellules réalisées.

Les cellules possèdent chacune des avantages et des inconvénients si nous les comparons entre elles. La dernière cellule réalisée par frittages de poudres métalliques permet de maitriser l'étanchéité des chambres et des capillaires avec le milieu extérieur. Nous pouvons noter également que l'amélioration de la constante de cellule est confirmée car la limite de détection des différentes générations de cellule diminue. Cette évolution dans la fabrication permet d'être plus sensible à des concentrations de plus en plus faibles.

Tableau 5.5 – Comparaisons entre les différentes cellules photoacoustiques miniaturisées développées.

Cellule	mini PA v1	mini PA v2	mini PA 3D
			
Technologie de fabrication	Gravure photochimique	Découpe laser	Frittage de poudres de métal
Volume de la cellule	135 mm^3	34 mm^3	25,5 mm^3
Type de fenêtre	Verre	SiO_2	BaF_2
Avantages	Changement aisé d'éléments du capteur	Positionnement précis des microphones et fenêtres	Maitrise de l'étanchéité
	Diamètre des chambres de 1,5 mm : • collimation facilité • pas de signal de fond (fenêtres, parois)	Maitrise des dimensions de la cellule : diminutions de la taille des éléments (conduit d'entrée et sortie de gaz)	Fenêtres compatibles sur l'ensemble du MIR
	--	--	Fabrication et montage faciles
Inconvénients	Sur-gravures des éléments de la cellule	Fenêtres absorbante après 4,5 µm	Parois intérieures de la cellule rugueuses
	Emplacement pour circuit photonique non conforme	Etanchéité difficilement maitrisable	--
	Fenêtre absorbante après 4 µm	--	--
Fréquence de résonance	2 920 Hz	2 180 Hz	2 200 Hz
Facteur de qualité	N/A	1,33	1,22
Constante de cellule	804 $Pa/(W.cm^{-1})$	2 720 $Pa/(W.cm^{-1})$	4 025 $Pa/(W.cm^{-1})$
Limite de détection	13,4 ppm	650 ppb	92 ppb

5.7.2. Comparaison avec résonateurs dans la littérature

Dans le Chapitre 1, nous avons référencé un certain nombre de cellules photoacoustiques résonantes. A partir des articles associés, nous avons répertorié les limites

de détection ainsi que les constantes de cellule pour certaines d'entre-elles (cf. Tableau 5.6). Les constantes de cellule ont été estimées à partir des données mentionnées dans ces articles. Certaines cellules présentes dans le Chapitre 1 ne se retrouvent pas dans le Tableau 1.1 du fait que leur constante de cellule n'a pas pu être calculée à cause du manque d'information ou de référence (par exemple la nature des microphones). Pour comparer les performances des cellules avec la plus performante des cellules développées durant ce travail, une ligne en italique gras a été ajoutée.

Tableau 5.6 – Comparaison des performances des cellules avec leur constante de cellule (avant dernière colonne).

Molécule	Source laser	Longueur d'onde	Puissance optique	Cellule	Limite de détection (SNR = 1)	Volume (mm^3)	Constante de cellule ($Pa/(W.cm^{-1})$)	Référence
CH_4	LD fibrée	1,65 µm	18 mW	Cell. cylind. multi-passage (1er mode long.)	27 ppb	$4{,}8.10^3$	10 000 [iii]	[5]
	DFB QCL	7,83 µm	8 mW	DHR	17 ppb	$19{,}2.10^3$	7 000 [iv]	[62]
	DFB QCL continu	7,84 µm	2,5 mW	DHR	350 ppb	$16{,}2.10^3$	1 173 [iv]	[63]
	DFB ICL continu	***3,36 µm***	***2,4 mW***	***mini PA 3D DHR***	***92 ppb***	***25,5***	***4 025***	***Ce travail***
	DFB QCL continu	1,65 µm	10 mW	Cell. cylindrique (1er mode long.)	500 ppb	$4{,}8.10^3$	13 200 [iv]	[51]
NO	DFB QCL pulsé	5,3 µm	2 mW	Cell. cylindrique (1er mode long.) – 4 micros	150 ppb	6.10^3	$36{,}8.10^4$ [iii]	[53]
	DFB QCL cryogénisé	5,38 µm	2,8 mW	DHR	20 ppb	$19{,}2.10^3$	7 000 [iv]	[62]

Nous pouvons remarquer que la cellule développée dans cette thèse possède des performances encourageantes. En termes de limite de détection, la cellule mini PA 3D, avec un laser à 2,4 mW, permet la détection de 92 ppb de méthane. Nous pouvons noter que le volume de la cellule est très faible comparé aux autres cellules qui ont des volumes 100 fois plus grand. Sa constante de cellule se situe dans l'ordre de grandeurs des constantes de l'état de l'art.

[iii] Valeur de constante de cellule estimée d'après la publication
[iv] Valeur de constante de cellule donnée

L'équipe du GSMA a développé une cellule DHR avec une constante de cellule de 7 000 $Pa/(W.cm^{-1})$ [62]. Christophe Risser a utilisé le DHR comme base de cellule photoacoustique pour la miniaturiser dans un bloc de métal et a obtenu une constante de 1 173 $Pa/(W.cm^{-1})$ [63]. L'équipe de Jean-Philippe Besson de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne [51] a obtenu une constante de cellule 13 200 $Pa/(W.cm^{-1})$ et a permis de détecter 500 ppb de méthane avec un QCL et jusqu'à 27 ppb avec une diode laser fibrée. Cinzia Di Franco [53], du *CNR-INFM Regional Laboratory LIT3* en Italie, a réussi à détecter 150 ppb de NO avec quatre microphones connectée à une cellule cylindrique. L'estimation de la constante de cellule atteint 37.10^4 $Pa/(W.cm^{-1})$. Cette valeur est relativement élevée par rapport aux autres constantes de cellule. Il est important de prendre cette valeur avec précaution.

En conclusion, la cellule réalisée au sein du laboratoire démontre la possibilité de miniaturisation d'une cellule DHR avec des performances prometteuses. La démonstration du prototype a permis la détection de concentration de méthane de moins de 100 ppb. De plus, le volume de la cellule est faible, ce qui apporte un avantage pour la miniaturisation du système complet de spectroscopie.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans une démarche de démonstration de faisabilité de capteurs photoacoustiques miniaturisés. Grâce aux technologies actuelles, notamment dans le domaine de la microélectronique, la voie de la miniaturisation extrême est ouverte.

La première étape a consisté à simuler numériquement le comportement acoustique d'un type particulier de cellule : le résonateur différentiel d'Helmholtz (DHR). Composée de deux chambres reliées par deux capillaires, cette cellule comporte plusieurs avantages. Lorsqu'une source laser traversant l'une des chambres est modulée à la fréquence de résonance de la cellule, un différentiel de pression s'opère. Les signaux des microphones rattachés à chacune des chambres sont en opposition de phase, ce qui a pour effet, lorsque l'on travaille en différentiel, de multiplier le signal photoacoustique par deux et de supprimer en partie le bruit extérieur pouvant parasiter la mesure. De plus, la réponse de ce type de cellule est approximativement indépendante de la manière dont l'énergie est déposée dans la chambre éclairée. Cela fait de la DHR une cellule idéale pour la miniaturisation, car elle est adaptée à l'utilisation de lasers imparfaitement collimatés. La simulation de la cellule a nécessité l'étude de différents modèles optique et acoustique. La conception des cellules millimétriques doit tenir compte de pertes surfaciques et volumiques dues à la viscosité du fluide et à la conduction thermique. Les équations de Navier Stokes linéarisées (FLNS) prennent intrinsèquement en compte ces phénomènes de pertes tandis que l'équation d'Helmholtz, équation régissant les ondes, les néglige. La non-prise en compte des phénomènes dissipatifs dans ce dernier modèle peut être corrigée par l'utilisation de facteurs de qualité ou l'adaptation des conditions aux limites. Lors de la résolution de la formulation complète FLNS par le biais d'un logiciel couplant et résolvant les équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis, nous avons pu mettre en évidence l'influence de la modification de la géométrie sur la réponse en fréquence de la cellule. Une diminution de la section et de la longueur des chambres permet d'améliorer le signal de 38 %. Un écartement maximum des capillaires permet également d'augmenter le signal de 5 %, mais au détriment de l'homogénéité de la pression dans les chambres, qui est un point fort de la DHR.

Ces simulations ont permis de connaitre la réponse en fréquence d'une cellule possédant une longueur de chambre de 2,6 mm avec une section de 300 µm x 300 µm. La réalisation d'une telle cellule n'est possible qu'avec l'utilisation des techniques mises à disposition pour la microélectronique en salle blanche. La fabrication du capteur composé de la cellule et de microphones MEMS de type piézo-résistif nécessite l'utilisation d'au moins deux *wafers* de silicium (la solution retenue pour le premier développement technologique utilise trois *wafers*). Cette cellule doit à terme être couplée à un QCL fabriqué par le III-V Lab., lui-même couplé avec un multiplexeur de lumière conçu dans du silicium. Divers problèmes de fabrication, dus à la complexité et à la délicatesse de certaines étapes technologiques n'ont permis de produire qu'un faible nombre de cellules. De plus, aucune d'entre elles n'a été fonctionnelle à cause de court-circuit apparus dans les microphones.

Une alternative pour la réalisation de cellules a donc été mise en place. Elle a consisté en la fabrication de trois générations de cellules miniaturisées, réalisées à une échelle supérieure (20 mm de longueur de chambre). La première cellule a été conçue par empilement de feuilles d'acier inoxydable gravées photo-chimiquement. Cette technique permet de réaliser les chambres, capillaires, emplacements pour les microphones commerciaux de type MEMS, le multiplexeur et les conduits d'entrée et de sortie de gaz. L'étanchéité de la cellule est assurée par de la graisse à vide disposée entre les deux feuilles. Lors de la réalisation, des sur-gravures se sont produites, qui ont augmenté les dimensions des éléments de la cellule. De ce fait, la fenêtre n'a pas pu être disposée dans son emplacement dédié. Des fenêtres en verre ont donc été disposées pour assurer la fermeture de la chambre éclairée. Pour pallier ces sur-gravures, une autre technique a été utilisée : il s'agit de la découpe laser. Les dimensions de la cellule ont été diminuées et le volume a donc été réduit d'un facteur 4 par rapport à la cellule de première génération. Avec cette méthode de fabrication, les dimensions ont été respectées et la cellule a été assemblée par empilement de quatre feuilles métalliques. La graisse à vide s'infiltrant dans les chambres et capillaires et obstruant les conduits par effet de capillarité, il a été choisi comme moyen d'étanchéité l'utilisation de colle. Cependant, l'empilement de quatre feuilles n'est pas le moyen le plus efficace pour concevoir plusieurs cellules identiques. Une troisième cellule a donc été réalisée par fusion de poudres métalliques. Cette méthode, s'apparentant à l'impression 3D, permet de concevoir une cellule dans un bloc d'acier inoxydable. Cela permet donc une bonne étanchéité de la cellule une fois les microphones MEMS et les fenêtres collés. De plus cette cellule est compatible avec le spectre du moyen infrarouge du fait que les fenêtres sont en fluorure de baryum.

La dernière partie du travail de cette thèse a consisté en la réalisation d'un banc de mesure complet permettant de tester les cellules photoacoustiques conçues. Outre les électroniques de lecture des signaux des microphones et d'alimentation, il a été nécessaire de

choisir un laser émettant à une longueur d'onde correspondant à une raie intense d'un gaz. La molécule d'étude de cette thèse a été le méthane et le laser sélectionné pour détecter cette molécule est un ICL de l'entreprise Nanoplus, émettant à 3,357 µm, soit 2 979 cm^{-1}. A cette longueur d'onde, les raies d'absorption du méthane possèdent une intensité suffisante : le laser sélectionné est donc parfaitement adapté pour la détection de ce gaz. Les études fréquentielles des trois cellules fonctionnelles ont permis de mesurer des fréquences de résonance de 2,9 kHz pour la première cellule gravée et de 2,2 kHz pour les cellules découpée par laser et fabriquée par fusion métallique. Ces basses fréquences permettent d'assurer une bonne relaxation du gaz dans la cellule. A l'aide de ces études fréquentielles, nous pouvons observer une amélioration des performances des cellules du fait que la constante de cellule augmente au fur et à mesure des générations des cellules : les constantes de cellule des trois générations sont respectivement de $804\ Pa/(W.cm^{-1})$, $2\,720\ Pa/(W.cm^{-1})$ et de $4\,025\ Pa/(W.cm^{-1})$. Les simulations de recalage ont pour but de comparer les réponses théoriques et expérimentales. Elles ont montré que l'ordre de grandeur des constantes de cuve est respecté mais il y a des pertes supplémentaires non prises en compte, comme l'interaction entre le laser et les parois ou les fenêtres. Les trois spectromètres réalisés ont permis la détection de méthane respectivement de 13,4 ppm pour la première, 650 ppb pour la deuxième et de 92 ppb pour la troisième cellule. Ces résultats ont pu être confirmés par la mesure du signal photoacoustique de méthane à différentes concentrations comme celle dans l'air (1,79 ppm de CH_4 dans l'air) pour la deuxième cellule ou un mélange de méthane-azote à 500 ppb pour la troisième cellule.

Le travail à poursuivre à l'issue de cette thèse réside en deux parties : une partie de simulation et une seconde d'expérimentation. Les simulations actuelles de cellules miniaturisées dans le métal utilisent plusieurs hypothèses. La source d'excitation est homogène sur la totalité de la longueur de l'une des chambres. Or en réalité, le faisceau est imparfaitement collimaté sur la longueur de la chambre et il peut donc y avoir interaction entre le faisceau et les parois métalliques de la cellule. A ceci s'ajoute l'interaction avec les fenêtres d'entrée et de sortie de la chambre. Ces interactions chauffent localement fenêtres et parois et génèrent donc des ondes de pression s'additionnant au signal photoacoustique dû à l'excitation du gaz dans la cellule. Par ailleurs, les parois prises en compte dans les simulations sont parfaitement planes. Or l'état de surface des chambres et des capillaires de la cellule mini PA 3D est rugueux. Il pourrait donc être intéressant de prendre en compte ces effets de rugosité aux parois. De plus, une autre piste d'amélioration des performances du système serait de poursuivre le travail d'optimisation par métamodélisation, qui a donné de premiers résultats prometteurs, en jouant sur la forme des chambres et des capillaires, en plus de leurs dimensions.

Concernant le travail expérimental, le spectromètre photoacoustique mis en place sur le banc n'est pas un système portatif. Il est possible de rendre l'alimentation de la source laser et le système de lecture des microphones plus petits que le matériel actuel constitué par une alimentation et une détection synchrone de laboratoire. Le travail initié pour la production de microphones MEMS piézo-résistifs au CEA LETI va dans le sens de la miniaturisation. Néanmoins, il faut adapter le circuit à des microphones fonctionnant à des fréquences bien plus basses, étant donné que la fréquence de résonance des cellules miniaturisées se situe autour de quelques kilohertz. A l'issue de ces améliorations, des expérimentations sur le terrain pourront être menées pour mesurer des traces de gaz dans des conditions réelles d'utilisation. Il serait intéressant de pouvoir détecter plusieurs gaz simultanément, or l'ICL utilisé est très sélectif. Il émet un faisceau entre 2 977 cm^{-1} et 2 980,5 cm^{-1}. A ces nombres d'onde, il est possible de détecter des alcanes mais le spectre reste étroit. Le développement récent de barrettes de QCL par le III-V Lab peut permettre la détection simultanée de plusieurs gaz d'intérêt atmosphérique différents étant donné que la barrette est accordable sur environ 100 cm^{-1}. Nous pouvons noter que si l'on utilise un QCL émettant à 7,92 µm possédant une puissance optique de 50 mW pour détecter du méthane, la limite de détection serait améliorée et atteindrait 20 ppb, voire moins. Avec des microphones MEMS deux fois plus performants, on divise par deux cette dernière limite de détection. La cellule de dernière génération continue d'être étudiée au sein du laboratoire LCNA. Son faible coût de fabrication et son montage facile fait d'elle une cellule intéressante pour une potentielle industrialisation dans le cadre d'une start-up.

L'étape suivante de miniaturisation d'un système de détection de gaz photoacoustique consiste en la réalisation d'un véritable laboratoire sur puce avec l'utilisation d'une cellule photoacoustique réalisée sur silicium. La première réalisation présentée dans ce manuscrit a permis d'obtenir un retour d'expérience fructueux, qui permettra d'optimiser les processus de réalisation de microphones dédiés à la photoacoustique et de simplifier la fabrication. Cette simplification permettra de limiter des difficultés et de les contourner. Ce *lab-on-a-chip* est constitué d'une source QCL ou d'une barrette de QCL fabriquée avec des matériaux III-V couplée à un multiplexeur AWG en SiGe dédié, transmettant la lumière de l'ensemble du spectre du MIR dans une cellule photoacoustique. La nouvelle génération de cellule photoacoustique sera alors couplée à la source laser sur la même puce de silicium afin d'obtenir un spectromètre photoacoustique totalement intégré sur silicium. Avec les techniques employées en microélectronique, la fabrication pourrait être réalisée en grande quantité et le coût de fabrication de la cellule serait potentiellement très faible.

Bibliographie

[1] L.-Y. Bai, X.-Q. Yang, J. An, L. Zhang, K. Zhao, M.-Y. Qin, et al., Multifunctional magnetic-hollow gold nanospheres for bimodal cancer cell imaging and photothermal therapy, Nanotechnology. 26 (2015) 315701.

[2] E.M. Strohm, M.C. Kolios, Classification of blood cells and tumor cells using label-free ultrasound and photoacoustics, Cytometry A. 87 (2015) 741–749.

[3] B. Bonno, J.L. Laporte, R.T. d' León, Thermal Diffusivity Measurements in Minimal Volume Photoacoustic Cell Using Simple Signal Normalization Techniques, Instrum. Sci. Technol. 31 (2003) 399–409.

[4] A. Mohácsi, Z. Bozóki, R. Niessner, Direct diffusion sampling-based photoacoustic cell for in situ and on-line monitoring of benzene and toluene concentrations in water, Sens. Actuators B Chem. 79 (2001) 127–131.

[5] J.-P. Besson, S. Schilt, L. Thévenaz, Sub-ppm multi-gas photoacoustic sensor, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 63 (2006) 899–904.

[6] J. Li, K. Liu, W. Zhang, W. Chen, X. Gao, Carbon dioxide detection using NIR diode laser based wavelength modulation photoacoustic spectroscopy, Opt. Appl. 38 (2008) 341–352.

[7] H. Yi, R. Maamary, X. Gao, M.W. Sigrist, E. Fertein, W. Chen, Short-lived species detection of nitrous acid by external-cavity quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy, Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 101109.

[8] V. Zeninari, V.A. Kapitanov, D. Courtois, Y.N. Ponomarev, Design and characteristics of a differential Helmholtz resonant photoacoustic cell for infrared gas detection, Infrared Phys. Technol. 40 (1999) 1–23.

[9] F. Gibert, I. Xuéref-Rémy, L. Joly, M. Schmidt, J. Cuesta, K.J. Davis, et al., A Case Study of CO2, CO and Particles Content Evolution in the Suburban Atmospheric Boundary Layer Using a 2-µm Doppler DIAL, a 1-µm Backscatter Lidar and an Array of In-situ Sensors, Bound.-Layer Meteorol. 128 (2008) 381–401.

[10] F. Gibert, L. Joly, I. Xuéref-Rémy, M. Schmidt, A. Royer, P.H. Flamant, et al., Inter-comparison of 2 µm Heterodyne Differential Absorption Lidar, Laser Diode Spectrometer, LICOR NDIR analyzer and flasks measurements of near-ground atmospheric CO2 mixing ratio, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 71 (2009) 1914–1921.

[11] D. Weidmann, W.J. Reburn, K.M. Smith, Retrieval of atmospheric ozone profiles from an infrared quantum cascade laser heterodyne radiometer: results and analysis, Appl. Opt. 46 (2007) 7162.

[12] B. Parvitte, L. Joly, V. Zéninari, D. Courtois, Preliminary results of heterodyne detection with quantum-cascade lasers in the 9 µm region, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 60 (2004) 3285–3290.

[13] L. Joly, T. Decarpenterie, N. Dumelié, X. Thomas, I. Mappe-Fogaing, D. Mammez, et al., Development of a versatile atmospheric N2O sensor based on quantum cascade laser technology at 4.5 µm, Appl. Phys. B. 103 (2011) 717–723.

[14] B.A. Paldus, C.C. Harb, T.G. Spence, R.N. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, et al., Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers, Opt. Lett. 25 (2000) 666.

[15] A.A. Kosterev, A.L. Malinovsky, F.K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, et al., Cavity ringdown spectroscopic detection of nitric oxide with a continuous-wave quantum-cascade laser, Appl. Opt. 40 (2001) 5522–5529.
[16] T. Mitcham, K. Dextraze, H. Taghavi, M. Melancon, R. Bouchard, Photoacoustic imaging driven by an interstitial irradiation source, Photoacoustics. 3 (2015) 45–54.
[17] A.G. Bell, The Photophone, Science. 1 (1880) 130–134.
[18] A. Rosencwaig, Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy, John Wiley & Sons, 1980.
[19] A.G. Bell, LXVIII. Upon the production of sound by radiant energy, Philos. Mag. Ser. 5. 11 (1881) 510–528.
[20] J.E. Supplee, E.A. Whittaker, W. Lenth, Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy, Appl. Opt. 33 (1994) 6294–6302.
[21] J. Saarela, J. Toivonen, A. Manninen, T. Sorvajärvi, R. Hernberg, Wavelength modulation waveforms in laser photoacoustic spectroscopy, Appl. Opt. 48 (2009) 743–747.
[22] S. Schilt, L. Thévenaz, Wavelength modulation photoacoustic spectroscopy: Theoretical description and experimental results, Infrared Phys. Technol. 48 (2006) 154–162.
[23] M.W. Sigrist, Air Monitoring by Spectroscopic Techniques, John Wiley & Sons, 1994.
[24] T.H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, Nature. 187 (1960) 493–494.
[25] A. Javan, W.R. Bennett, D.R. Herriott, Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture, Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 106–110.
[26] C.K.N. Patel, Continuous-Wave Laser Action on Vibrational-Rotational Transitions of CO2, Phys. Rev. 136 (1964) A1187–A1193.
[27] S. Slivken, C. Jelen, A. Rybaltowski, J. Diaz, M. Razeghi, Gas-source molecular beam epitaxy growth of an 8.5 μm quantum cascade laser, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 2593–2595.
[28] J. Faist, F. Capasso, D.L. Sivco, C. Sirtori, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Quantum cascade laser, Science. 264 (1994) 553–556.
[29] R.F. Kazarinov, R.A. Suris, Possibility of the amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice, Sov Phys Semicond. 5 (1971) 707–709.
[30] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Vertical transition quantum cascade laser with Bragg confined excited state, Appl. Phys. Lett. 66 (1995) 538–540.
[31] J. Faist, F. Capasso, C. Sirtori, D.L. Sivco, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, Continuous wave operation of a vertical transition quantum cascade laser above T=80 K, Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 3057–3059.
[32] D. Mammez, R. Vallon, B. Parvitte, M.-H. Mammez, M. Carras, V. Zéninari, Development of an external cavity quantum cascade laser spectrometer at 7.5 μm for gas detection, Appl. Phys. B. (2014) 1–8.
[33] D. Mammez, C. Stoeffler, J. Cousin, R. Vallon, M.H. Mammez, L. Joly, et al., Photoacoustic gas sensing with a commercial external cavity-quantum cascade laser at 10.5 μm, Infrared Phys. Technol. 61 (2013) 14–19.
[34] M. Carras, G. Maisons, B. Simozrag, V. Trinite, M. Brun, G. Grand, et al., Monolithic tunable single source in the mid-IR for spectroscopy, in: Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng., 2013.
[35] R.Q. Yang, Infrared laser based on intersubband transitions in quantum wells, Superlattices Microstruct. 17 (1995) 77.
[36] R. Schellin, G. Hess, A silicon subminiature microphone based on piezoresistive polysilicon strain gauges, Sens. Actuators Phys. 32 (1992) 555–559.
[37] L.-T. Chen, J.-S. Chang, C.-Y. Hsu, W.-H. Cheng, Fabrication and Performance of MEMS-Based Pressure Sensor Packages Using Patterned Ultra-Thick Photoresists, Sensors. 9 (2009) 6200–6218.
[38] A. Walther, M. Savoye, G. Jourdan, P. Renaux, F. Souchon, P. Robert, et al., 3-Axis gyroscope with Si nanogage piezo-resistive detection, in: 2012 IEEE 25th Int. Conf. Micro Electro Mech. Syst. MEMS, 2012: pp. 480–483.

[39] J. Kauppinen, K. Wilcken, I. Kauppinen, V. Koskinen, High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection, Microchem. J. 76 (2004) 151–159.
[40] J. Uotila, V. Koskinen, J. Kauppinen, Selective differential photoacoustic method for trace gas analysis, Vib. Spectrosc. 38 (2005) 3–9.
[41] V. Koskinen, J. Fonsen, K. Roth, J. Kauppinen, Cantilever enhanced photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source, Appl. Phys. B. 86 (2007) 451–454.
[42] V. Koskinen, J. Fonsen, K. Roth, J. Kauppinen, Progress in cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy, Vib. Spectrosc. 48 (2008) 16–21.
[43] C.B. Hirschmann, J. Lehtinen, J. Uotila, S. Ojala, R.L. Keiski, Sub-ppb detection of formaldehyde with cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy using quantum cascade laser source, Appl. Phys. B Lasers Opt. 111 (2013) 603–610.
[44] Y.-H. Pao, Optoacoustic Spectroscopy and Detection, Elsevier, 2012.
[45] A. Miklós, P. Hess, Z. Bozóki, Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology, Rev. Sci. Instrum. 72 (2001) 1937–1955.
[46] M. Bruneau, Fundamentals of Acoustics, John Wiley & Sons, 2013.
[47] J.U. White, Long Optical Paths of Large Aperture, J. Opt. Soc. Am. 32 (1942) 285.
[48] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers, Appl. Opt. 3 (1964) 523.
[49] M.T. McCulloch, N. Langford, G. Duxbury, Real-time trace-level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases, Appl. Opt. 44 (2005) 2887.
[50] B.W.M. Moeskops, H. Naus, S.M. Cristescu, F.J.M. Harren, Quantum cascade laser-based carbon monoxide detection on a second time scale from human breath, Appl. Phys. B. 82 (2006) 649–654.
[51] J.-P. Besson, S. Schilt, L. Thévenaz, Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 60 (2004) 3449–3456.
[52] M.E. Webber, M. Pushkarsky, C.K.N. Patel, Fiber-Amplifier-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy with Near-Infrared Tunable Diode Lasers, Appl. Opt. 42 (2003) 2119.
[53] C. Di Franco, A. Elia, V. Spagnolo, G. Scamarcio, P.M. Lugarà, E. Ieva, et al., Optical and Electronic NOx Sensors for Applications in Mechatronics, Sensors. 9 (2009) 3337–3356.
[54] R. Quimby, P. Selzer, W. Yen, Photoacoustic Cell Design - Resonant Enhancement and Background Signals, Appl. Opt. 16 (1977) 2630–2632.
[55] R. Kästle, M.W. Sigrist, Temperature-dependent photoacoustic spectroscopy with a Helmholtz resonator, Appl. Phys. B. 63 (1996) 389–397.
[56] O. Nordhaus, J. Pelzl, Frequency dependence of resonant photoacoustic cells: The extended Helmholtz resonator, Appl. Phys. 25 (1981) 221–229.
[57] M.M. Thompson, R.A. Palmer, Design, characterization, and applications of a photoacoustic cell for temperature and atmosphere control, Anal. Chem. 60 (1988) 1027–1032.
[58] A. Miklos, P. Hess, Modulated and pulsed photoacoustics in trace gas analysis, Anal. Chem. 72 (2000) 30A–37A.
[59] J.P. Lima, H. Vargas, A. Miklós, M. Angelmahr, P. Hess, Photoacoustic detection of NO2 and N2O using quantum cascade lasers, Appl. Phys. B. 85 (2006) 279–284.
[60] S. Bernegger, M.W. Sigrist, Longitudinal resonant spectrophone for CO-laser photoacoustic spectroscopy, Appl. Phys. B. 44 (1987) 125–132.
[61] M.G. da Silva, H. Vargas, A. Miklós, P. Hess, Photoacoustic detection of ozone using a quantum cascade laser, Appl. Phys. B. 78 (2004) 677–680.
[62] V. Zeninari, A. Grossel, L. Joly, T. Decarpenterie, B. Grouiez, B. Bonno, et al., Photoacoustic spectroscopy for trace gas detection with cryogenic and room-temperature continuous-wave quantum cascade lasers, Cent. Eur. J. Phys. 8 (2010) 194–201.
[63] C. Risser, B. Parvitte, R. Vallon, V. Zeninari, Optimization and complete characterization of a photoacoustic gas detector, Appl. Phys. B. 118 (2014) 1–8.

[64] A.V. Gorelik, V.S. Starovoitov, Application of a miniaturized photoacoustic cell for high-sensitivity laser detection of ammonia in gas media, ArXiv08100410 Phys. (2008).
[65] A.V. Gorelik, V.S. Starovoitov, Small-size resonant photoacoustic cell with reduced window background for laser detection of gases, Opt. Spectrosc. 107 (2009) 830–835.
[66] A.V. Gorelik, A.L. Ulasevich, F.N. Nikonovich, M.P. Zakharich, V.A. Firago, N.S. Kazak, et al., Miniaturized resonant photoacoustic cell of inclined geometry for trace-gas detection, Appl. Phys. B. 100 (2010) 283–289.
[67] P.M. Pellegrino, R.G. Polcawich, S.L. Firebaugh, Miniature photoacoustic chemical sensor using microelectromechanical structures, in: P.J. Gardner (Ed.), Chem. Biol. Sens. V, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2004: pp. 42–53.
[68] R.G. Polcawich, P. Pellegrino, Microelectromechanical resonant photoacoustic cell, US 7304732 B1, 2007.
[69] P.M. Pellegrino, R.G. Polcawich, Advancement of a MEMS photoacoustic chemical sensor, in: P.J. Gardner (Ed.), Chem. Biol. Sens. IV, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2003: pp. 52–63.
[70] S.L. Firebaugh, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, Miniaturization and integration of photoacoustic detection with a microfabricated chemical reactor system, J. Microelectromechanical Syst. 10 (2001) 232–237.
[71] S.L. Firebaugh, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, Miniaturization and integration of photoacoustic detection, J. Appl. Phys. 92 (2002) 1555–1563.
[72] D.A. Heaps, P.M. Pellegrino, Examination of quantum cascade laser source for a MEMS-scale photoacoustic chemical sensor, in: P.J. Gardner, A.W. Fountain (Eds.), Chem. Biol. Sens. VII, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2006: pp. 21805–21805.
[73] D.A. Heaps, P.M. Pellegrino, Investigations of Intraband Quantum Cascade Laser source for a MEMS-scale photoacoustic sensor, in: A.W. Fountain (Ed.), Chem. Biol. Sens. VIII, Spie-Int Soc Optical Engineering, Bellingham, 2007: pp. F5540–F5540.
[74] E.L. Holthoff, D.A. Heaps, P.M. Pellegrino, Development of a MEMS-Scale Photoacoustic Chemical Sensor Using a Quantum Cascade Laser, IEEE Sens. J. 10 (2010) 572–577.
[75] E. Holthoff, J. Bender, P. Pellegrino, A. Fisher, Quantum Cascade Laser-Based Photoacoustic Spectroscopy for Trace Vapor Detection and Molecular Discrimination, Sensors. 10 (2010) 1986–2002.
[76] P. Karioja, K. Keränen, K. Kautio, J. Ollila, M. Heikkinen, I. Kauppinen, et al., LTCC-based differential photo acoustic cell for ppm gas sensing, in: 2010: p. 77260H–77260H–13.
[77] K. Keränen, J. Ollila, H. Saloniemi, B. Matveev, J. Raittila, A. Helle, et al., Portable Methane Sensor Demonstrator based on LTCC Differential Photo Acoustic Cell and Silicon Cantilever, Procedia Eng. 47 (2012) 1438–1441.
[78] R. Bauer, G. Stewart, W. Johnstone, E. Boyd, M. Lengden, 3D-printed miniature gas cell for photoacoustic spectroscopy of trace gases, Opt. Lett. 39 (2014) 4796.
[79] D. Hofstetter, M. Beck, J. Faist, M. Nägele, M.W. Sigrist, Photoacoustic spectroscopy with quantum cascade distributed-feedback lasers, Opt. Lett. 26 (2001) 887–889.
[80] S.L. Firebaugh, K.F. Jensen, M.A. Schmidt, Miniaturization and integration of photoacoustic detection with a microfabricated chemical reactor system, J. Microelectromechanical Syst. 10 (2001) 232–237.
[81] B. Baumann, B. Kost, M. Wolff, H. Groning, Modeling and Numerical Investigation of Photoacoustic Resonators, in: G. Petrone, G. Cammarat (Eds.), Model. Simul., I-Tech Education and Publishing, 2008.
[82] L. Duggen, N. Lopes, M. Willatzen, H.-G. Rubahn, Finite element simulation of photoacoustic pressure in a resonant photoacoustic cell using lossy boundary conditions, Int. J. Thermophys. 32 (2011) 774–785
[83] A. Glière, J. Rouxel, B. Parvitte, S. Boutami, V. Zéninari, A Coupled Model for the Simulation of Miniaturized and Integrated Photoacoustic Gas Detector, Int. J. Thermophys. 34 (2013) 2119–2135.
[84] A.V. Prokhorov, Monte Carlo method in optical radiometry, Metrologia. 35 (1998) 465–471.

[85] J. Mayrwöger, P. Hauer, W. Reichl, R. Schwodiauer, C. Krutzler, B. Jakoby, Modeling of Infrared Gas Sensors Using a Ray Tracing Approach, IEEE Sens. J. 10 (2010) 1691–1698.
[86] L.B. Kreuzer, Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy, J. Appl. Phys. 42 (1971) 2934–2943.
[87] L.B. Kreuzer, The Physics of Signal Generation and Detection, in: Y.-H. PAO (Ed.), Optoacoust. Spectrosc. Detect., Academic Press, 1977: pp. 1–25.
[88] G. Wysocki, A.A. Kosterev, F.K. Tittel, Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO2 at λ =2 μm, Appl. Phys. B Lasers Opt. 85 (2006) 301–306.
[89] N. Petra, J. Zweck, A.A. Kosterev, S.E. Minkoff, D. Thomazy, Theoretical analysis of a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor, Appl. Phys. B Lasers Opt. 94 (2009) 673–680.
[90] V. Spagnolo, A.A. Kosterev, L. Dong, R. Lewicki, F.K. Tittel, NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy and external cavity quantum cascade laser, Appl. Phys. B. 100 (2010) 125–130.
[91] A. Elia, P.M. Lugara, C. Giancaspro, Photoacoustic detection of nitric oxide by use of a quantum-cascade laser, Opt. Lett. 30 (2005) 988–990
[92] A. Elia, F. Rizzi, C. Di Franco, P.M. Lugara, G. Scamarcio, Quantum cascade laser-based photoacoustic spectroscopy of volatile chemicals: Application to hexamethyldisilazane, Spectrochim. Acta Part -Mol. Biomol. Spectrosc. 64 (2006) 426–429.
[93] B.A. Paldus, T.G. Spence, R.N. Zare, J. Oomens, F.J.M. Harren, D.H. Parker, et al., Photoacoustic spectroscopy using quantum-cascade lasers, Opt. Lett. 24 (1999) 178–180.
[94] A. Glière, J. Rouxel, M. Brun, B. Parvitte, V. Zéninari, S. Nicoletti, Challenges in the Design and Fabrication of a Lab-on-a-Chip Photoacoustic Gas Sensor, Sensors. 14 (2014) 957–974.
[95] I.R.A. McClatchey, W.S. Benedict, S.A. Clough, D.E. Burch, R.F. Calfee, K. Fox, et al., AFCRL Atmospheric Absorption Line Parameters Compilation, Air Force Cambridge Research Laboratories, Bedford, MA, 1973.
[96] L.S. Rothman, R.R. Gamache, A. Goldman, L.R. Brown, R.A. Toth, H.M. Pickett, et al., The HITRAN database: 1986 edition, Appl. Opt. 26 (1987) 4058.
[97] L.S. Rothman, I.E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P.F. Bernath, et al., The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. 130 (2013) 4–50.
[98] P.M. Morse, K.U. Ingard, Theoretical Acoustics, Princeton University Press, 1968.
[99] B. Baumann, B. Kost, H. Groninga, M. Wolff, Eigenmode analysis of photoacoustic sensors via finite element method, Rev. Sci. Instrum. 77 (2006) 044901–044901–6.
[100] B. Parvitte, C. Risser, R. Vallon, V. Zéninari, Quantitative simulation of photoacoustic signals using finite element modelling software, Appl. Phys. B Lasers Opt. 111 (2013) 383–389.
[101] R.D. Kamm, Detection of weakly absorbing gases using a resonant optoacoustic method, J. Appl. Phys. 47 (1976) 3550–3558.
[102] M. Mattiello, M. Niklès, S. Schilt, L. Thévenaz, A. Salhi, D. Barat, et al., Novel Helmholtz-based photoacoustic sensor for trace gas detection at ppm level using GaInAsSb/GaAlAsSb DFB lasers, Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc. 63 (2006) 952–958.
[103] E. Mile, G. Jourdan, I. Bargatin, S. Labarthe, C. Marcoux, P. Andreucci, et al., L Duraffourg, In-plane nanoelectromechanical resonators based on silicon nanowire piezoresistive detection, Nanotechnology. 21 (2010) 165504
[104] T. Verdot, C. Guianvarc'H, J. Czarny, E. Redon, K. Ege, J.-L. Guyader, Modélisation d'une architecture innovante de microphone MEMS à détection par nano jauges, in: Actes XXIe Congrès Fr. Mécanique CFM2013, 2013.

[105] J. Czarny, T. Verdot, E. Redon, A. Walther, H. Lhermet, B. Desloges, et al., Novel architecture of MEMS microphone that employs deflecting micro beams and piezoresistive nano gauges, in: 12ème Congrès Fr. Acoust. CFA2014, Poitiers, France, 2014: pp. 189–195.
[106] J.-P. Bérenger, A perfectly matched layer for free-space simulation in finite-difference computer codes, Ann. Telecommun. Telecommun. 51 (1996) 39–46.
[107] Z.S. Sacks, D.M. Kingsland, R. Lee, J.-F. Lee, Perfectly matched anisotropic absorber for use as an absorbing boundary condition, IEEE Trans. Antennas Propag. 43 (1995) 1460–1463.
[108] M. Carras, M. Garcia, X. Marcadet, O. Parillaud, A. De Rossi, S. Bansropun, Top grating index-coupled distributed feedback quantum cascade lasers, Appl. Phys. Lett. 93 (2008).
[109] S. Nicoletti, P. Barritault, S. Boutami, M. Brun, A. Gliere, P. Labeye, et al., Challenges in the realization of a fully integrated optical lab-on-chip, in: 2014 IEEE Sens., 2014: pp. 649–652.
[110] M. Brun, P. Labeye, G. Grand, J.-M. Hartmann, F. Boulila, M. Carras, et al., Low loss SiGe graded index waveguides for mid-IR applications, Opt. Express. 22 (2014) 508.
[111] L. Carletti, P. Ma, Y. Yu, B. Luther-Davies, D. Hudson, C. Monat, et al., Nonlinear optical response of low loss silicon germanium waveguides in the mid-infrared, Opt. Express. 23 (2015) 8261.
[112] Z. Shi, R.W. Boyd, Fundamental limits to slow-light arrayed-waveguide-grating spectrometers, Opt. Express. 21 (2013) 7793.
[113] C. Gilles, G. Maisons, B. Simozrag, M. Carras, Monolithic coupling of QCLs in evenescent waveguides on InP, in: 2015: p. 93702W–93702W–6.
[114] M. Brun, S. Nicoletti, B. Parvitte, V. Zéninari, Détecteur photoacoustique à cellule d'Helmholtz, EP2515096, 2011.
[115] A. Glière, S. Boutami, M. Brun, P. Labeye, S. Nicoletti, J. Rouxel, Dispositif de détection a résonateur acoustique différentiel de type Helmoltz, FR 14 53101, 2014.
[116] A.I.J. Forrester, A. Sóbester, A.J. Keane, Engineering design via surrogate modelling a practical guide, J. Wiley, Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ, 2008.
[117] M.E. Johnson, L.M. Moore, D. Ylvisaker, Minimax and maximin distance designs, J. Stat. Plan. Inference. 26 (1990) 131–148.
[118] D.G. Krige, A Statistical Approach to Some Mine Valuation and Allied Problems on the Witwatersrand, 1951.
[119] G. Matheron, Principles of geostatistics, Econ. Geol. 58 (1963) 1246–1266.
[120] M. Schonlau, W.J. Welch, Global Optimization with Nonparametric Function Fitting, Proc. Sect. Phys. Eng. Sci. (1996).

Annexe

Production scientifique

Publications :

A. Glière, **J. Rouxel**, B. Parvitte, S. Boutami, V. Zéninari, A Coupled Model for the Simulation of Miniaturized and Integrated Photoacoustic Gas Detector, *International Journal of Thermophysics*. 34 (2013) 2119–2135.

A. Glière, **J. Rouxel**, M. Brun, B. Parvitte, V. Zéninari, S. Nicoletti, Challenges in the Design and Fabrication of a Lab-on-a-Chip Photoacoustic Gas Sensor, *Sensors*. 14 (2014) 957–974.

J. Rouxel, J.-G. Coutard, S. Gidon, O. Lartigue, S. Nicoletti, B. Parvitte, R. Vallon, V. Zéninari, A. Glière, Development of a Miniaturized Differential Photoacoustic Gas Sensor, *Procedia Engineering*. 120 (2015) 396–399, Freiburg (Allemagne), 06-10 septembre 2015.

Publication soumise :

J. Rouxel, J.-G. Coutard, S. Gidon, O. Lartigue, S. Nicoletti, B. Parvitte, R. Vallon, V. Zéninari, A. Glière, Miniaturized differential Helmholtz resonators for photoacoustic trace gas detection, *Sensors and Actuators B*.

Brevets :

A. Glière, S. Boutami, M. Brun, P. Labeye, S. Nicoletti, **J. Rouxel**, Dispositif de détection a résonateur acoustique différentiel de type Helmholtz, FR 14 53101, 2014.

J. Rouxel, M. Brun, A. Glière, S. Nicoletti, Dispositif de détection photoacoustique modulaire, FR 15 55200, 2015.

Communications orales :

J. Rouxel, A. Glière, M. Brun, S. Boutami, A. Walther, J. Czarny, et al., A miniaturized photoacoustic gas sensors fully integrated in Si technology, *Conference on Photoacoustic and Photothermal Theory and Applications (CPPTA)*, Varsovie (Pologne), 25-27 sept. 2013.

A. Glière, **J. Rouxel**, B. Parvitte, V. Zéninari, S. Nicoletti, Challenges in miniaturisation of photoacoustic gas sensors, *17th International Conference on Photoacoustic and Photothermal Phenomena (ICPPP17)*, Suzhou (Chine), 20-24 octobre 2013.

S. Nicoletti, P. Barritault, S. Boutami, M. Brun, A. Gliere, P. Labeye, **J. Rouxel**, J. Czarny, H. Lhermet, M. Carras, G. Maisons, Challenges in the realization of a fully integrated optical lab-on-chip, 2014 IEEE SENSORS, 2014: pp. 649–652, Valence (Espagne), 02-05 novembre 2014.

J. Rouxel, A. Glière, B. Parvitte, M. Brun, R. Vallon, S. Nicoletti, V. Zéninari, Développement d'une cellule photoacoustique intégrée sur silicium, *PAMO-JSM*, Reims (France), 07-10 juillet 2014.

J. Rouxel, J.-G. Coutard, S. Gidon, O. Lartigue, S. Nicoletti, B. Parvitte, R. Vallon, V. Zéninari, A. Glière, Development of a Miniaturized Differential Photoacoustic Gas Sensor, *Eurosensors 2015*, Freiburg (Allemagne), 06-10 septembre 2015.

Posters :

R. Vallon, C. Risser, **J. Rouxel**, A. Glière, S. Nicoletti, M. Brun, V. Zéninari, B. Parvitte., Towards a miniaturized Helmholtz photoacoustic sensor for atmospheric gas detection, *Tunable Diode Laser Spectroscopy Conference during International Conference on Coherent and Nonlinear Optics (ICONO) and Lasers Applications and Technologies (LAT) conference*, Moscou (Russie), 17-21 juin 2013.

V. Zéninari, **J. Rouxel**, B. Parvitte, R. Vallon, M. Brun, S. Nicoletti, A. Glière., Simulations and developments of Si-integrated photoacoustic cells for the optical sensing of the atmosphere, *Laser Applications to Chemical, Security and Environmental Analysis (LACSEA)*, Seattle (Etats-Unis), 13-17 juillet 2014.

V. Zéninari, M. Carras, **J. Rouxel**, A. Glière, M. Brun, S. Nicoletti, R. Vallon, B. Parvitte, The MIRIADE project: a Mid InfraRed Integrated photo-Acoustic spectrometer Device for Environment survey, *2nd International Conference and Exhibition on Lasers, Optics & Photonics*, Philadelphie (Etats-Unis), 08-10 septembre2014.

Conception et réalisation de cellules photoacoustiques miniaturisées pour la détection de traces de gaz.

Résumé – Les cellules photoacoustiques sont des capteurs optiques qui utilisent l'absorption des photons par des molécules de gaz pour générer une onde de pression proportionnelle à leur concentration. Le signal photoacoustique est également inversement proportionnel au volume de la cellule. La miniaturisation de la cuve permet une amélioration des performances et le développement en masse du capteur de type laboratoire sur puce pour la surveillance des gaz à effet de serre ou la détection de gaz toxiques. Le travail de cette thèse consiste en la conception, la réalisation et la caractérisation de cellules photoacoustiques résonantes différentielles d'Helmholtz (DHR) miniaturisées. Dans un premier temps, des simulations par la méthode des éléments finis de cellules à l'échelle millimétrique ont permis de montrer que la miniaturisation de ce type de résonateur est une voie prometteuse. Aussi, la réalisation ambitieuse d'une cellule DHR sur silicium a été engagée en utilisant les techniques de la microélectronique. Cependant, cette voie de miniaturisation extrême s'est heurtée à des difficultés de réalisation, qui n'ont pas permis d'obtenir des dispositifs fonctionnels. Une alternative de miniaturisation, à l'échelle centimétrique, utilisant des microphones MEMS du commerce, a donc été engagée. Trois cellules, fabriquées par différentes méthodes, ont été réalisées et testées pour la détection de méthane. La dernière génération a permis la détection d'environ 100 ppb de méthane avec un laser à cascade interbande commercial à 3,357 µm de longueur d'onde et de 2,4 mW de puissance optique ainsi qu'un temps d'intégration de 1 seconde. Pour préparer la prochaine génération de cellules, l'optimisation de la géométrie a été effectuée par simulation. Cette optimisation permet d'envisager une augmentation de 43 % du signal par rapport à la cellule la plus performante.

Mots-clefs : spectrométrie infra-rouge ; modélisation ; photoacoustique ; détection de gaz ; laser

Design and realization of miniaturized photoacoustic cells for trace gas detection.

Abstract – Photoacoustic cells are optical sensors based on the absorption of photons by gas molecules. The pressure wave created by gas relaxation is proportional to the trace gas concentration. Furthermore the photoacoustic signal is inversely proportional to the cell volume. Thus cell miniaturization can improve performances and enables the integration of the cell on a lab-on-a-chip and its development for detection of greenhouse or toxic gases. This work consists in designing, realizing and characterizing miniaturized photoacoustic cells, based on the differential Helmholtz resonator (DHR) principle. In a first phase, modeling by the finite element method of millimeter scale cells has shown that the miniaturization of this type of resonator should effectively improve the detection limit. Thus, the ambitious realization of a DHR cell on silicon by the use of microelectronic techniques has been attempted. However, this extreme miniaturization direction encountered design and fabrication difficulties which made the produced devices unusable. To overcome these difficulties, a miniaturization alternative, at the centimeter scale, using commercial MEMS microphones, has been carried out. Three cells have been built by different methods and have been tested for methane detection. The last cell generation can detect around 100 ppb of methane with a commercial interband cascade laser at 3.357 µm of wavelength and with 2.4 mW of optical power and an integration time of 1 second. Finally, to anticipate the next cell generation fabrication, a geometry optimization has been performed by simulation. This optimization shows that a 43 % signal improvement, compared to the most performant cell already built.

Keywords: infra-red spectrometry; modeling; photoacoustic; gas detection; laser

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (centre de Grenoble), LETI
Minatec Campus – 17 rue des Martyrs
38054 Grenoble Cedex 9 – France

Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), CNRS – UMR 7331
Université de Reims Champagne-Ardenne – Moulin de la Housse, Bât. 6, BP 1039
51687 Reims Cedex 2 – France