



HAL
open science

Détection de gaz par spectroscopie laser dans l'infrarouge : du composant au système de mesure.

Aurore Vicet

► **To cite this version:**

Aurore Vicet. Détection de gaz par spectroscopie laser dans l'infrarouge : du composant au système de mesure.. Electronique. Montpellier II, 2012. tel-02090122

HAL Id: tel-02090122

<https://hal.science/tel-02090122>

Submitted on 4 Apr 2019

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

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

Université Montpellier 2
Sciences et techniques du Languedoc

Dossier
Pour obtenir le diplôme

d'Habilitation à Diriger des Recherches

Intitulé

~

**Détection de gaz par spectroscopie laser dans l'infrarouge :
du composant au système de mesure.**

~

Présenté par

Aurore VICET

Le 16 novembre 2012

Devant le jury :

M. Sigrist	Professeur, IQE-ETH Zurich	Rapporteur
J. Jacquet	Professeur, Supélec Metz	Rapporteur
C. Bru-Chevalier	Directeur de recherche, INL Lyon	Rapporteur
D. Decoster	Professeur, IEMN Lille	Examineur
W. Chen	Professeur, LPCA ULCO Dunkerque	Examineur
A. Foucaran	Professeur, IES UM2 Montpellier	Examineur
A. Baranov	Directeur de recherche, IES UM2 Montpellier	Examineur
E. Tournié	Professeur, IES UM2 Montpellier	Examineur

Chapitre 1 - Curriculum Vitae	1
Chapitre 2 - Enseignement et encadrement d'étudiants, tâches administratives	5
1. Enseignement	7
2. Encadrement d'étudiants	9
2.1. Doctorants	9
2.2. Stagiaires Master	10
3. Rayonnement	11
Chapitre 3 - Communications personnelles	13
1. Bilan	14
2. Liste détaillée des communications	14
Chapitre 4 – Introduction, contexte et premiers travaux	25
1. Chronologie personnelle	27
2. Contrats de collaboration, partenariats	29
2.1. Diagramme temporel	29
2.2. Liste des partenaires de collaborations	32
3. Thématiques étudiées et premiers travaux de recherche	33
3.1. Spectroscopie par diodes lasers accordables	33
3.2. Lasers à semiconducteurs	34
3.3. Lasers à base d'antimoniures (GaSb, InAs)	36
4. Travaux de thèse	37
Chapitre 5 - Des lasers pour l'analyse des gaz	41
1. Introduction	43
2. Diodes lasers à cascade quantique	43
3. Premiers lasers DFB	46
4. Diodes laser mono-fréquences	48
4.1. Lasers DFB à couplage complexe	48
4.2. Laser DFB à couplage par l'indice	50
4.3. Lasers à cristaux photoniques	52
Chapitre 6 - Applications à la spectroscopie des gaz	61
1. Collaborations	63
2. Détection QEPAS	65
3. Quelques autres travaux dans le domaine de la détection des gaz	72
3.1. Détection par effet mirage	72
3.2. Détection par transformée de Fourier	73

Chapitre 7 - Perspectives et conclusion	75
1. Lasers à cristaux photoniques mono-fréquences pour la détection des gaz	77
2. Systèmes de mesure de gaz : applications à la biologie	78
2.1. Mesures dans les sols	78
2.2. Mesures sur les plantes	79
3. Système monolithique	81
4. Conclusion	82

Références bibliographiques

Chapitre 1

--
Curriculum Vitæ
--

Aurore VICET

Née le 28 février 1975 à Châteauroux (36)
37 ans, pacsée, un enfant
Nationalité Française

Coordonnées personnelles

120 rue des érables
34730 Prades le Lez
34090 Montpellier
Tel. 04 67 52 74 81
Portable : 06 26 85 53 45

Coordonnées professionnelles

IES, CC67
Université Montpellier II,
Place Eugène Bataillon
34095 Montpellier cedex 05
Tel. 04 67 14 34 71
a.vicet@univ-montp2.fr

Maître de conférences en électronique, section CNU n°63

Formation

- Juillet 2001 : **Thèse de doctorat** de l'Université Montpellier II, bourse CIFRE avec Oldham SA (Arras 62)
« Étude et réalisation d'un analyseur multigaz à diodes lasers accordables »
soutenue le 19 juillet 2001 devant le jury constitué de :

Alabedra Robert	Professeur, UMII-CEM2	Président
Alibert Claude	Professeur, UMII-CEM2	Directeur de Thèse
Baranov Alexei	Directeur de Recherche, UMII-CEM2-CNRS	Examinateur
Berger Vincent	HDR Ingénieur R&D, Thalès LCR	Rapporteur
Bournazaud Frédérique	Ingénieur R&D, GDF	Examinateur
Fantini Jérôme	Ingénieur R&D, Oldham	Examinateur
Joullié André	Professeur, UMII-CEM2	Examinateur
Muñoz-Yague Antonio	Directeur de Recherche, LAAS-CNRS	Examinateur
Thiébeaux Claude	Professeur, GSMA Université Reims	Rapporteur
Witrant Lionel	Responsable R&D, Oldham	Examinateur

Mention Très honorable. Confidentialité exigée pour une durée de 5 ans.

- Juin 1998 : **DEA** de Physique du solide, Université Paul Sabatier, Toulouse. **Stage au LAAS-CNRS, Toulouse (31)**: Étude et caractérisation de diodes laser télécom.
- Juin 1998 : **Diplôme d'Ingénieur** de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) Toulouse, Génie Physique. **Stage à l'Aérospatiale, Usine St Eloi, Toulouse (31)**: Étude de nouveaux matériaux et revêtements pour outillages de formage superplastique de tôles en titane pour l'aéronautique.

Expérience professionnelle

- Depuis Septembre 2004 (titularisée en septembre 2005):
Maître de conférences à l'Université Montpellier 2, Faculté des Sciences, rattachée à l'IES
- Septembre 2003 – août 2004 :
Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER, poste complet) à l'Université Montpellier 2, Faculté des Sciences.
- Septembre 2002 – août 2003 :
Chercheuse contractuelle à l'IES.
- Septembre 2001 – août 2002 :
Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER, 1/2 poste) à l'Institut Universitaire Technologique de Montpellier, département Génie Electrique et Informatique Industrielle (GEII).
- Novembre 1998 – Juillet 2001 :
Doctorat CIFRE (Sté OLDHAM) CEM2, Université Montpellier II.

Informatique

- Langages : LabVIEW, MATLAB, C, Pascal, Ada.
- Systèmes d'exploitation : Windows, Unix, Linux, Mac-OS X.
- Logiciels : Bureautique, Internet, Dessin Technique, Mathématiques (MATLAB, Matcad, Origin), modélisations physiques (Comsol, Lumerical)

Langues

- Anglais : lu, écrit, parlé.
- Allemand : notions.

Centres d'intérêt

Musique, concerts
Lecture
Photographie, cinéma
Sports de combat, yoga, natation

Chapitre 2

--
**Enseignement et encadrement d'étudiants,
implications administratives**
--

1. Enseignement

Depuis ma deuxième année de thèse j'enseigne au sein du département Electronique Electrotechnique et Automatique (EEA) de la faculté des sciences de Montpellier (Université Montpellier 2), avec une période d'une année d'attachée temporaire d'enseignement et de recherche (ATER) à l'IUT GEII de Montpellier.

Mes enseignements sont regroupés thématiquement dans le tableau 2.1.

Organisation thématique

Enseignement	Niveau		dates
Traitement du signal	IUP 1 ^{ère} année puis L2	(Cours 1 an) TD	Depuis 2000
Maths appliqués à l'électronique	IUT 1 ^{ère} année	TD	2002-2003
Logique et circuits	L1	Cours + TD	Depuis 2005
Electronique analogique	L1	TP	Depuis 2007
	IUT 1 ^{ère} année	TP	2002
	L3	TP	2003
Capteurs conditionnement	L3	TD	2004-2008
Ondes	L2	TD	Depuis 2008
Spice	L2	TP	2008
Optoélectronique	IUP 2 ^{ème} année	TP	2004-2005
Propagation des ondes EM	M1	Cours + TD	Depuis 2007
Labview	M1	TP/Projet	Depuis 2012
Mécanique ondulatoire	IUP 3 ^{ème} année puis M1	Cours + TD	2004-2008
	M2	Cours	2009-2010

Tableau 2.1. Organisation thématique des enseignements.

Le détail de ces enseignements figure dans la liste antéchronologique suivante :

- **Année universitaire 2011-2012 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
Cours et TD de logique et circuits, L1, TD de traitement du signal L2, Cours de propagation des ondes M, TD d'ondes L2, TP Labview M1, TP électronique L1
- **Année universitaire 2010-2011 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
Cours et TD de logique et circuits L1, TD de traitement du signal L2 , Cours et TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants M2, Cours de propagation des ondes M1, TD d'ondes L2

- **Année universitaire 2009-2010 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
Cours et TD de logique et circuits L1, TD de traitement du signal L2 , Cours et TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants M2, Cours de propagation des ondes M1, TD d'ondes L2
- **Année universitaire 2008-2009 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
Cours et TD de logique et circuits L1, TD de traitement du signal L2, Cours et TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants M2, Cours de propagation des ondes M1, TD d'ondes L2
- **Année universitaire 2007-2008 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
TD de traitement du signal L2 , Cours et TD de logique et circuits L1, TD de capteurs, IUP L3, Cours et TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants optoélectroniques M1 Cours de propagation des ondes M1, TP de SPICE L1, TP de Traitement du signal L1
- **Année universitaire 2006-2007 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
TD de traitement du signal L2, Cours et TD de logique et circuits L1, TD de capteurs, IUP L3, Cours et TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants optoélectroniques M1, TD de propagation des ondes IUP M1
- **Année universitaire 2005-2006 (128 heures ETD, réduction pour congé de maternité)**
Maître de conférences, Université Montpellier
TD de traitement du signal L2, Cours et TD de logique et circuits L1, TD de capteurs L3, Cours et TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants optoélectroniques M1
- **Année universitaire 2004-2005 (192 heures ETD)**
Maître de conférences, Université Montpellier
TP d'électronique L2 STPI. TP d'optoélectronique IUP L3, Cours et TD de traitement du signal IUP L2, Cours et TD de logique et circuits L1, TD de capteurs, IUP L3, TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants optoélectroniques, IUP M1
- **Année universitaire 2003-2004 (192 heures ETD)**
Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche, Université Montpellier
TP d'électronique L3, TP d'optoélectronique L3, Cours et TD de traitement du signal L1, TD de capteurs, L2, TD de mécanique ondulatoire appliquée aux composants optoélectroniques M1
- **Année universitaire 2002-2003 (24 heures ETD)**
Vacataire, Université Montpellier II.
TP d'électronique analogique, L3 EEA.
- **Année universitaire 2001-2002 : (96 heures ETD)**
Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche (1/2 ATER), IUT GEII, Université Montpellier II.
TP d'électronique analogique L1, TD de mathématiques appliqués à l'électronique L1
- **Années universitaires 1999-2000 et 2000-2001: (120 heures ETD)**
Vacataire, IUP Optoélectronique, Université Montpellier II
TD de Traitement du Signal L2

Responsabilités d'enseignement

Responsable des Travaux Pratiques de L1 STPI de 2002 à 2005

Responsable du module PIP (Projets d'Initiative personnelle) de L1 en 2002-2003

Responsable de l'UE FLSI611 (L3) de 2006 à 2009 : projets en laboratoire

Responsable de l'UE GLEE 101 (L1) depuis 2009 : Logique et énergie électrique. Effectif 250 étudiants environ.

Responsable de l'UE GMEE116 (M1) depuis 2008 : Phénomènes ondulatoires

Co-responsable de l'UE GMEE307 (M2) depuis 2010 : Nanophotonique

Membre des jurys de L1 (portail MIPS), M1 et M2 (EEA)

Membre des commissions d'examen des dossiers Campus France M1 et L1

2. Encadrement d'étudiants, doctorants et master

2.1. Doctorants

04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14
	David BARAT									
				Souad MOUMDJI						
					Mohammad JAHJAH					
						Michael CLAIROTTE				
								Tong NGUYEN BA		
								Quentin GAIMARD		

Tableau 2.1. Répartition temporelle des encadrements de thèses, de 2004 à 2014.

David Barat (Projet CNES) - 2004-2007 (Aurore Vicet 80%, Alexei Baranov 20%)

Lasers monofréquences à base de GaSb émettant à 2.6 μm pour l'analyse de gaz.

Thèse soutenue le 22 novembre 2007

Situation en 2012 : ingénieur optoélectronique chez PSA (Paris)

Abdelwaheb Hamdi (cotutelle avec l'IPEI de Nabeul dans le cadre d'un projet CMCU Egide) 2007-2010 (Aurore Vicet 80%, Alexei Baranov 20%)

Développement et mise au point de nouvelles sources laser adaptées à un système de détection de gaz polluants par « Effet Mirage ».

Situation en 2012 : professeur agrégé, IPEI Nabeul

Souad Mouldji (ANR CRISPI) – 2008-2011 (Aurore Vicet 80%, Yves Rouillard 20%)

Lasers à cristaux photoniques à base d'antimoniures pour la spectroscopie.

Thèse soutenue le 15 mars 2011

Situation en 2012 : ingénieur de recherche, Institut d'Electronique Fondamentale, Orsay.

Mohammad Jahjah (Région LR/ADEME) – 2008-2011 (Aurore Vicet 80%, Yves Rouillard 20%)

Mise au point d'un système innovant de spectroscopie d'absorption multigaz par diodes lasers accordables dans le moyen infrarouge.

Thèse soutenue le 16 novembre 2011

Situation en 2012 : post doctorat à l'Université Rice (Houston, Texas, USA), Laser Science Group.

Michael Clairotte (Projet EU Italien) – 2009-2012- (Aurore Vicet 80%, Eric Tournié 20%)
Etude des émissions des gaz polluants par les poids lourds par spectrométrie à transformée de Fourier

Thèse soutenue le 10 décembre 2012

Situation fin 2012 : ingénieur INRA

Tong Nguyen Ba (Bourse Labex/ED) – octobre 2011 (Aurore Vicet 80%, Eric Tournié 20%)
Système QEPAS compact, application à la mesure de l'éthylène.

Soutenance prévue en 2014

Quentin Gaimard (ANR NexCILAS) – décembre 2011 (Aurore Vicet 80%, Rolland Teissier 20%):

Lasers DFB pour système QEPAS compact.

Soutenance prévue en 2014

2.2. Stagiaires Master

Master 1 : 1 étudiant

Jean-Philippe Tran Février 2008 – juin 2008

Caractérisation de diodes laser infrarouges entre 1 et 5 μm et mise au point d'un amplificateur sur un dispositif de mesures optiques.

Master 2 : 9 étudiants

Cyril Cervera et Christophe Tran Octobre 2007 – Janvier 2008

Projet de M2 Optoélectronique et Hyperfréquences

Spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables vers 2.3 μm .

Mathias Digneton Février – août 2006

Stage M2 Optoélectronique et Hyperfréquences

Etude, caractérisation et modélisation thermique des composants lasers DFB émettant vers 2.6 μm .

David Barat Mars - août 2004

Stage DESS Optoélectronique et Hyperfréquences sous contrat avec Actaris

Développement d'un banc complet de caractérisation de lasers DFB pour l'analyse de gaz.

Flora Huygues, Nicolas Rambert et Hubert Morin Octobre 2003 – janvier 2004 :

Projet de DESS optoélectronique

Etude bibliographique de la spectroscopie d'absorption par diodes lasers accordables et ses applications industrielles. Mise en œuvre expérimentale.

Aimeric Ouvrard Janvier 2002-Juin 2002

Stage de DEA électronique

Mesures haute sensibilité de méthane par spectroscopie d'absorption laser.

Denis Guilhot Janvier-Juin 2000 :

Stage de DEA électronique

Réalisation d'un spectromètre à réseau haute résolution pour la caractérisation de diodes lasers.

3. Rayonnement

Primes

Titulaire de la Prime d'Encadrement et de Recherche (PEDR) de 2006 à 2010 puis de la Prime d'Excellence Scientifique (PES) depuis 2010 (rang A).

Referee d'articles scientifiques dans diverses revues

IEE proc. Optoelectronics
Physica Status Solidi
Electronics Letters
Applied Physics B

Expertises de projets

2006 : Expertise d'une demande de financement post doctoral Région Champagne Ardenne
2009 : Expertise d'une demande de bourse de thèse, Université Reims Champagne Ardenne
2009 : Expertise d'un projet **ANR Jeunes Chercheurs**
2012 : Expertise d'un projet pour l'Institut de Recherche en Environnement Industriel (IRENI), soutenu dans le CPER 2007-2013 de la région Nord Pas-de-Calais
2012 : Expertise d'un projet **ANR Blanc 2012**

Jurys de concours

2008 : Participation à un jury de concours **d'Ingénieur de Recherche** (BAP C conception et développement en expérimentation) à l'université de Reims Champagne Ardennes au GSMA
2010 : Participation au **comité de sélection d'un jury de concours MCF** en tant qu'expert extérieur pour l'Université Reims Champagne Ardenne, 2010
2010 : Participation au **comité de sélection d'un jury de concours MCF** en tant que membre local pour l'Université Montpellier 2, 2010

Autres activités

Depuis 2010 : collaboration à la **cellule communication de la Faculté des Sciences** : Site web, évènements ponctuels.
2011 : participation à l'**opération « lycéens à l'Université »**, accueil de lycéens dans des groupes de TD de première année
2011 : contribution à l'**opération « Ateliers recherche »**, dans laquelle l'Université a accueilli des enseignants de sciences du secondaire pour participer à des ateliers expérimentaux, visiter les laboratoires et discuter avec les personnels aussi bien administratifs que scientifiques et techniques

Chapitre 3

--
Communications personnelles
--

1. Bilan

Participation à des livres édités	1
Publications dans des revues internationales à comité de lecture	28
Com. orales dans des congrès internat. avec comité de lecture (invité)	10 (3)
Com. orales dans des congrès internat. (invité)	22 (5)
Communications orales dans des congrès nationaux (invité)	4 (1)
Posters dans des congrès internationaux	26
Posters dans des congrès nationaux	16

2. Liste détaillée des communications

Participation à des livres édités

1. Joullié, P. Christol, A. N. Baranov, and **A. Vicet**. GaSb-based mid-infrared 2-5 μm laser diodes, in « Solid-State Mid Infrared Laser Sources », *Springer, Topics Appl. Phys., I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov (Eds), vol. 89, pp 1-61 (2003)*

Publications dans des revues internationales à comité de lecture

2. **A.Vicet**, J.-C. Nicolas, F. Genty, Y. Rouillard, E. M. Skouri, A. N. Baranov and C. Alibert
Room temperature GaInAsSb/GaSb quantum well laser for tunable diode laser absorption spectroscopy around 2.36 μm .
IEE Proc. Optoelectron. Vol 147, n°3, p1-5, 2000
3. D. A. Yarekha, **A. Vicet**, A. Perona, G. Glastre, B. Fraisse, Y. Rouillard, E. M. Skouri, G. Boissier, P. Grech, A. Joullié, C. Alibert et A. N. Baranov.
High efficiency GaInAsSb/GaSb type-II quantum well continuous wave lasers.
Semicond. Sci. Technol. 15, p390-394, 2000.
4. Y. Rouillard, F. Genty, A. Perona, **A. Vicet**, D. A. Yarekha, G. Boissier, P. Grech, A. N. Baranov and C. Alibert.
Edge and vertical surface emitting lasers around 2.0-2.5 μm and their applications
Philosophical Transactions, Mathematics, physical and engineering Sciences, 359, p 581-599, 2001.
5. **A.Vicet**, D. A. Yarekha, A. Perona, Y. Rouillard, S. Gaillard, A. N. Baranov.
Trace Gas Detection With Antimonide-Based Quantum-Well Diode Lasers
Spectrochimica Acta A, Vol 58a (11), pp2405-2412, 2002.
6. **A.Vicet**, , D. A. Yarekha, A. Ouvrard, R. Teissier, C. Alibert and A. N. Baranov.
Tunability of antimonide-based laser diodes and experimental evaluation of thermal resistance.
IEE Proceedings of Optoelectronics, Vol 150 (4), pp310-313, 2003.

7. A.Astakhova, A. N. Baranov, **A. Vicet**, A. N. Imenkov, N. M. Kolchanova, N. D. Stoyanov, A. Chernyaev, D. A. Yarekha, and Yu. P. Yakovlev
Current and Temperature Tuning of Quantum-Well Lasers Operating in 2.0- to 2.4- μm Range.
Semiconductor, Vol37 (4), pp 485-490, 2003.

V. Zeninari, **A. Vicet**, B. Parvitte, L. Joly and G. Durry.
In situ sensing of atmospheric CO₂ with laser diodes near 2.05 μm : a spectroscopic study.
Infrared Physics and Technology, 45,pp 229-237, 2004
8. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet** D. A. Yarekha, C Alibert and A. N. Baranov, C. Becker, X Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori.
InAs/AlSb quantum cascade lasers operating at 6.7 μm .
Electronics letters vol39 (17) , 2003.
9. Stéphane Schilt, Aurore **Vicet**, Ralph Werner, Mario Mattiello, Luc Thévenaz, Abdelmajid Salhi, Yves Rouillard and Johannes Koeth
Application of antimonide diode lasers in photoacoustic spectroscopy.
Spectrochimica Acta A, 60, pp 3431-3436, 2004.
10. A.Salhi, Y. Rouillard, J. Angellier, P. Grech and **A. Vicet**
2.61 μm GaInAsSb/AlGaAsSb type I quantum well laser diodes with low threshold.
Electronics letters vol 40 (7), pp424-425, 2004.
11. R.Teissier, D.Barate, **A.Vicet**, C.Alibert, and A.N.Baranov, X. Marcadet, C. Renard, M. Garcia, and C. Sirtori, D.Revin and J.Cockburn .Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers
Applied Phys. Letters, 85 (2), pp 167-169, 2004.
12. D. G. Revin L. R. Wilson D. A. Carder, and J. W. Cockburn, M. J. Steer, M. Hopkinson, and R. Airey, M. Garcia and C. Sirtori, Y. Rouillard, D. Barate, and **A. Vicet**.
Measurements of optical losses in mid-infrared semiconductor lasers using Fabry–Perot transmission oscillations
J. Appl. Physics 95 (12), 2004.
13. Mario Mattiello, Marc Niklès, Stéphane Schilt, Luc Thévenaz, Abdelmajid Salhi, David Barat, **Aurore Vicet**, Yves Rouillard, Ralph Werner, Johannes Koeth
Novel Helmholtz-based photoacoustic sensor for trace gas detection at ppm level using GaInAsSb/GaAlAsSb DFB lasers
Spectrochimica Acta A, 65 (5), pp 952-958, 2006.
14. S. Civis, V. Hork, J. Cihelka, T. Simecek, E. Hulicius, J. Oswald, J. Pangrac, **A. Vicet**, Y. Rouillard, A. Salhi, C. Alibert, R. Werner and J. Koeth
Room-temperature diode laser photoacoustic spectroscopy near 2.3 μm
Appl Phys. B, 81 (6), pp 857-861, 2005.
15. A.Sahli, D. Barat, D. Romanini, Y. Rouillard, A. Ouvrard, R. Werner, J. Seufert, J. Koeth, **A. Vicet** and A. Garnache. Single-frequency Sb-based DFB lasers emitting at 2.3 μm above room temperature for tunable diode laser absorption spectroscopy application
Appl Optics 45 (20), pp 4957-4965, 2006.
16. D. Barat, J. Angellier, **A. Vicet**, Y. Rouillard, L. Le Gratiot, S. Guilet, A. Martinez, A. Ramdane
Antimonide DFB lasers emitting above 2.6 μm
Electron. Lett. 43 (23) pp 1281-1282, 2007

17. D. Barat, J. Angellier, **A. Vicet**, Y. Rouillard, L. Le Gratiot, S. Guilet, A. Martinez, A. Ramdane Antimonide-based lasers and DFB laser diodes in the 2-2.7 μm wavelength range for absorption spectroscopy
Applied Phys. B, (90), pp 201-204, 2008
18. S. Moumdji, A. Larrue, D. Belharet, P. Dubreuil, S. Bonnefont, O. Gauthier-Lafaye, Y. Rouillard and **A. Vicet**. 2.6 mm GaSb based photonic crystal coupled cavity lasers –
Electron. Lett. 22nd October 2009 Vol. 45 No. 22
19. S. Belahsene, L. Naehle, M. Fischer, J. Koeth, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, **A. Vicet**, and Y. Rouillard. Laser Diodes for Gas Sensing Emitting at 3.06 μm at Room Temperature
Phot. Technol. Letters, 22 (15) 1084, 2010
20. A Hamdi, N Yacoubi, F Genty, Y Rouillard and **A Vicet**. Paraffin oil thermal diffusivity determination using a photothermal deflection setup with a 2.3 μm pump: a first step towards methane detection
J. of Physics : Conference Series 214, 2010.
21. L. Naehle, S. Belahsene, M.von. Edlinger, M. Fischer, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, **A. Vicet**, Y. Rouillard, J. Koeth, and L. Worschech
Continuous-wave operation of type-I quantum well DFB laser diodes emitting in 3.4 μm wavelength range around room temperature
Electron. Lett., Volume 47, Issue 1, p.46–47,2011
22. **A. Vicet** · B. Cousin · M. Jahjah · Y. El Kaim · Y. Rouillard · B. Jaillard. Bidirectional antimonide laser diodes: application to the development of an infrared probe based on absorption spectroscopy *Applied Phys B*, Volume: 104 Issue: 1 Pp 199-206, 2011
23. M. Jahjah, **A. Vicet** and Y. Rouillard. A QEPAS based methane sensor with a 2.35 μm antimonide laser
Applied Phys B. Volume 106, Number 2, Pages 483-489, 2012.
24. P. Kluczynski, M. Jahjah, L. Nahle, O. Axner, S. Belahsene, M. Fischer, J. Koeth, Y. Rouillard, J. Westberg, **A. Vicet** and S. Lundqvist. Detection of acetylene impurities in ethylene and polyethylene manufacturing processes using tunable diode laser spectroscopy in the 3 μm range.
Applied Phys B 2011, Volume 105, Number 2, Pages 427-434, 2011.
25. M. Clairotte, T.W. Adam, R. Chirico, B. Giechaskiel, U. Manfredi, M. Elsasser, M. Sklorz, P.F. DeCarlo, M.F. Heringa, R. Zimmermann, G. Martini, A. Krasenbrink, **A. Vicet**, E. Tournié, A.S.H. Prévôt, C. Astorga. Online Characterization of Regulated and Unregulated Gaseous and Particulate Exhaust Emission from Two-Stroke Mopeds: A Chemometric Approach
Analytica Chimica Acta, Volume 717, Pages 28-38, 2012
26. M. Jahjah, S. Moumdji, O. Gauthier-Lafaye, S. Bonnefont, Y. Rouillard and **A. Vicet** Antimonide-based 2.3 μm photonic crystals coupled cavities lasers for CH₄ QEPAS.
Electron Lett. 4 (5) pp 277, 2012
27. Mohammad Jahjah, Sofiane Belahsene, Lars Nähle, Marc Fischer, Johannes Koeth, Yves Rouillard and **Aurore Vicet** .
Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a 3.38 μm antimonide DFB laser.
Optics Lett. 37 (13), 2012
28. M. Clairotte, T.W. Adam, A.A. Zardini, U. Manfredi, G. Martini, A. Krasenbrink, **A. Vicet**, E. Tournié, C. Astorga. Effects of low temperature on the cold start gaseous emissions from light duty vehicles fuelled by ethanol-blended gasoline
Applied Energy 102, pp 44–54, 2013

**Communications orales dans des congrès internationaux avec comité de lecture
(orateur souligné)**

29. Rouillard, Y, Baranov, AN; Yarekha, DA, et al.
Semiconductor mid-infrared lasers working at high temperature application to gas analysis
2nd International Workshop on Laser and Fiber-Optical Networks Modeling
Proc of LFNM'2000: Pages: 6-8, 2000
30. **A. Vicet**, D. Yarekha, G. Glastre, A. Perona, B. Fraisse, A. Baranov, C. Alibert.
Wide tunable GaInAsSb/GaAlAsSb quantum well continuous wave lasers for gas analysis above RT
IEEE Conference on lasers and electro-optics Europe, Nice 10-15 Septembre 2000.
IEEE catalog number 00TH8505, ISBN 0-7803-6319-1, pp147, 2000.
31. **D. Yarekha**, G. Glastre, Y. Rouillard, G. Boissier, **A. Vicet**, C. Alibert, A. Baranov
High temperature GaInAsSb/GaAlAsSb quantum well continuous wave lasers
IEEE Conference on lasers and electro-optics Europe, Nice 10-15 Septembre 2000.
IEEE catalog number 00TH8505, ISBN 0-7803-6319-1, pp39, 2000.
32. C. Alibert, **A. Vicet**, Y. Rouillard, S. Gaillard, A. Ouvrard, A. Perona, D. Yarekha,
J. Comallonga and A.N.Baranov
GaSb-Based Lasers for Gas Monitoring
Optoelectronic Materials & Processing LEOS 2002, 10-14 November 2002, Glasgow, Scotland.
IEEE ISSN 1092-8081.
33. **C. Sirtori**, C. Renard, X. Marcadet, M. Garcia, A. N. Baranov, R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, J.
Cockburn and D. Revin.
The quantum cascade laser: the semiconductor solution for laser in the 3-5 μm wavelength region.
SP IE European symposium on optics/photonics in security and defence, 25-28 october 2004 (London, UK). (invité) ISBN 0-8194-5612-8
34. **D. Barat**, **A. Vicet**, J. Angellier, Y. Rouillard, S. Guilet, L. Le Gratiet, A. Martinez and A.
Ramdane.
Antimonide based DFB laser diodes in the 2 - 2.7 wavelength range
Conference on Lasers and Electro-Optics, 17-22 june 2007, Munich Germany. ISBN 1-4244-0931-4
35. **D. Barat**, **A. Vicet**, J. Angellier, Y. Rouillard, L. Le Gratiet, S. Guilet, A. Martinez, A. Ramdane
Fabry-perot laser diodes and DFB laser diodes emitting at 2.6 μm for absorption spectroscopy
IPRM08 – 25-29 may 2008, Versailles, France. ISBN 978-1-4244-2259-3 ISSN 1092-8669
36. **S. Moudji**, A. Larrue, D. Belharet, P.Dubreuil, S. Bonnefont , O. Gauthier-Lafaye, Y. Rouillard
and **A. Vicet** - GaSb-based photonic crystal coupled cavity lasers above 2.3 μm
SPIE Photonics Europe, 12-16 avril 2010, Bruxelles, Proc. SPIE Vol. 7713, 77130X (May. 13, 2010),
ISBN 9780819481863
37. **Y. Rouillard**, S. Belahsene, M. Jahjah, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, **A. Vicet**, L. Naehle, M. v.
Edlinger, M. Fischer and J. Koeth. Quantum well lasers emitting between 3.0 and 3.4 μm for gas
spectroscopy
SPIE Photonics West, 22-26 janv 2012 (invite), Quantum sensing and Nanophotonics devices IX, vol 8268,
ISBN 978-0-8194-8911-1
38. C. Y. Wang, T. Herr, P. Del'Haye, A. Schliesser, J. Hofer, **A. Vicet**, G. Boissier, P. Grech, R.
Holzwarth, T. W. Hänsch, **N. Picqué**, T. J. Kippenberg,
Mid-infrared frequency combs based on microresonators (*Invited Paper*) *SPIE Photonics West, 22-*
26 janv 2012 (invite)

Communications orales dans des congrès internationaux

39. C. Alibert, A. Baranov, S. Gaillard, F. Genty, A. Joullié, A. Perona, Y. Rouillard, **A. Vicet**, D. Yarekha, G. Glastre, B. Fraisse and R. Fourcade.
Gas analysis using room temperature CW lasers in the 2.2-2.4 μ m window.
Mid-infrared Network Meeting, Nelson Theatre, DERA Malvern, 16th May 2000. (invite)
40. C. Alibert, A. Baranov, F. Genty, A. Joullié, A. Perona, Y. Rouillard, **A. Vicet**, D. Yarekha, G. Glastre, B. Fraisse and R. Fourcade
Edge and vertical surface emitting lasers around 2.0-2.5 μ m and their applications
Semiconductor light sources for Mid-IR applications, The Royal Society, London, 19-20 July 2000.
41. R. Alabedra, C. Alibert, A. N. Baranov, G. Boissier, F. Genty, A. Perona, Y. Rouillard, **A. Vicet** et D. A. Yarekha
Novel GaInAsSb/GaAlAsSb Mid-Infrared Lasers Designed for Gas Analysis
COMMAD 2000, 6-8 December 2000, Melbourne, Australia.
42. **A. Vicet**, D. A. Yarekha, G. Glastre, A. Perona, Y. Rouillard, G. Boissier, A. N. Baranov et C. Alibert
Tunable laser diode spectroscopy with antimonide-based quantum well devices.
MIOMD'2001, Montpellier 1-4 avril 2001.
43. D. A. Yarekha, G. Glastre, A. Perona, Y. Rouillard, G. Boissier, **A. Vicet**, C. Alibert and A.N. Baranov
High temperature GaInAsSb/GaAlAsSb quantum well continuous wave lasers.
MIOMD'2001, Montpellier 1-4 avril 2001.
44. A.N. Baranov, D. A. Yarekha, **A. Vicet**, A. Perona, Y. Rouillard, G. Boissier, F. Chevrier, G. Glastre et C. Alibert
Noncooled antimonide continuous wave diode lasers for gas detection. *MICS 2001, St Petersburg, june 25-29, 2001.*
45. C. Alibert, **A. Vicet**, D.A. Yarekha, A. Perona, Y. Rouillard, F. Chevrier, G. Glastre and A.N. Baranov
New diode laser for room temperature TDLAS in the MID-IR
3rd International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, TDLS-2001, Zermatt, Switzerland, July 8-12, 2001. (invite)
46. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, D. A. Yarekha, C. Alibert and A. N. Baranov, C. Becker, X. Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori.
InAs/AlSb quantum cascade lasers on GaSb and InAs.
Intersubband transitions in quantum wells, 1-5 sept 2003, Evotene, Suisse.
47. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, C. Alibert, A.N. Baranov, C. Renard, X. Marcadet, C. Sirtori
InAs/AlSb Quantum cascade lasers.
International Workshop on Quantum Cascade Lasers, January 4-8, 2004, Hotel Bécquer, Seville, Spain.
48. A.N. Baranov, D. Barate, R. Teissier, **A. Vicet**, C. Alibert, C. Renard, X. Marcadet, M. Garcia, C. Sirtori. Antimonide quantum cascade lasers
6th International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics Materials and Devices (MIOMD); 27 June – 2 July, 2004, St Petersburg, Russie.
49. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, C. Alibert, A.N. Baranov, C. Renard, X. Marcadet, M. Garcia, C. Sirtori. Antimonide quantum cascade lasers
20th General Conference of the Condensed Matter Division of European Physical Society, Prague, July 19-23, 2004.

50. A.N. Baranov, R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, C. Alibert, C. Renard, X. Marcadet, M. Garcia, C. Sirtori
Room temperature operation of quantum cascade lasers in the InAs/AlSb system
Postdeadline paper at CLEO/IQEC Conference, San Fransisco, California, USA, May 16-21, 2004.
51. C. Alibert, J. Angellier, D. Barate, L. Cerutti, J. Commalonga, S. Gaillard, F. Genty, A. Garnache, A. Ouvrard, Y. Rouillard, A. Salhi, E. M. Skouri*, R. Teissier, **A. Vicet** and A. Baranov.
Recent progress on the heterostructures grown by MBE on GaSb and InAs. Overview of laser diodes (FP, QCL, DFB and VCSEL) and applications (trace gas analysis). *IX^e Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux. JMSM'2004, ORAN Algérie 8-10 Mai 2004.*
52. D.Barate, R.Teissier, **A.Vicet**, C.Alibert, and A.N.Baranov, X. Marcadet, C. Renard, and C. Sirtori, D.Revin and J.Cockburn
InAs/AlSb quantum cascade lasers emitting near 4.5 μm at room temperature
SIOE 2004 (Cardiff)
53. A.Salhi, Y. Rouillard, J. Angellier, P. Grech and **A. Vicet**
Low-loss low-threshold Sb-based type I quantum well laser diodes emitting at 2.61 μm
SIOE 2004 (Cardiff)
54. A.Ouvrard, A. Garnache, L. Cerutti*, A. Sahli, **A. Vicet**, D. Barat, Y. Rouillard and F. Genty, D. Romanini and R. Werner. Single-frequency tunable Sb-based semiconductor lasers emitting in cw at 300K in the 2.3 μm spectral range
SIRIS 2004, Vienna, Austria, sept 6-8 2004. (Invité)
55. A.Garnache, A. Ouvrard, L. Cerutti, J. Angellier, **A. Vicet**, D. Barat, Y. Rouillard and F. Genty, D. Romanini, R. Werner, J. Koeth. 2-3 μm Single-frequency tunable Sb-based lasers operating in cw at RT. *MIOMD 2005, Lancaster, Sept 2005. (invité)*
56. A.Garnache, A. Ouvrard, L. Cerutti, J. Angellier, A. Vicet, D. Barat, Y. Rouillard and F. Genty, D. Romanini, R. Werner, J. Koeth. 2-2.7 μm Single-frequency tunable Sb-based lasers operating in cw at RT. *photonics Europe 2006 April 2006 Strasbourg (invité)*
57. **A.Vicet**, D. Barat, J. Angellier, M. Digneton, A. Salhi, Y. Rouillard, S. Guilet, L. Le Gratiet and A. Ramdane. Antimonide based laser diodes in the 2 - 2.7 wavelength range
Workshop Laser diodes in space 11-12 May 2006 Toulouse
58. D. Barat, **A. Vicet**, J. Angellier, Y. Rouillard, S. Guilet, L. Le Gratiet, A. Martinez, A. Ramdane. DFB laser diodes in the 2-2.7 μm range for absorption spectroscopy. *Tunable diode laser Spectroscopy, 9-13 july 2007, Reims.*
59. S. Moumdji, A. Larrue, D. Belharet, P. Dubreuil, S. Bonnefont, O. Gauthier-Lafaye, Y. Rouillard, **A. Vicet**. Continuous-wave single-mode GaInAsSb/GaSb photonic crystal coupled cavity lasers emitting at 2.6 μm . *2009 – Austria European Semiconductor Laser Workshop 2009 25-26 September 2009, Vienna University of Technology – Austria*
60. Y. Rouillard, S. Belahsene, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, and **A. Vicet**. Incursion into the 3-4 μm range with quantum well lasers - *MIRSENS 2010, 6-8 may 2010, Wroclaw, Poland*

Communications orales dans des congrès nationaux

61. C. Alibert, A. N. Baranov, G. Boissier, S. Gaillard, F. Genty, A. Joullié, Y. Rouillard, **A. Vicet** et D. Yarekha
Récents progrès dans les lasers à base d'antimoniures et application à la détection de traces de gaz
JNOG 2000, Toulouse 20-23 novembre 2000, pages CI-7 à10.

62. A. N. Baranov, D. A. Yarekha, G. Glastre, **A. Vicet**, A. Perona, Y. Rouillard, G. Boissier, C. Alibert
 Progrès récents dans les lasers à base de GaSb et leurs applications.
8e Journées Nationales Microélectronique Optronique, Aussois 15-17 janvier 2001.
63. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, C. Alibert, A.N. Baranov, C. Renard, X. Marcadet, C. Sirtori
 Lasers à cascade quantique InAs/AlSb
Xème Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique (JNMO), La Grande Motte, France, 9-11 juin 2004.
64. **Aurore Vicet**, Mohammad Jahjah, Souad Moundji, Tong Nguyen Ba, Quentin Gaimard et Yves Rouillard.
 Nouveaux lasers à semiconducteurs et méthodes de spectroscopie innovantes pour la détection des polluants
Colloque commun Physique Atomique, Moléculaire et Optique de Société Française de Physique et des Journées de Spectroscopie Moléculaire, Metz, 3-6 juillet 2012

Posters dans des congrès internationaux

65. **A. Vicet**, J. -C. Nicolas, Y. Rouillard, E. M. Skouri, D. A. Yarekha, A. N. Baranov, T. Boudet et C. Alibert
 Gas Analysis with tunable diode laser in the 2-3 μm window at room temperature
ASA99 « Application de la Spectroscopie à l'Atmosphère » Reims, 1-3 septembre 1999.
66. A. Perona, Y. Rouillard, P. Grech, D. A. Yarekha, M. El Gazouli, E. Dauverchain, **A. Vicet**, A. N. Baranov et C. Alibert
 Laser diode emitting at 2.04 μm for medical applications.
MIOMD'2001, Montpellier 1-4 avril 2001.
67. V. Zeninari, **A. Vicet**, B. Parvitte, D. Courtois et C. Alibert
 Diode laser methane detection with a differential Helmholtz resonator photoacoustic cell.
MIOMD'2001, Montpellier 1-4 avril 2001.
68. **A. Vicet**, D. A. Yarekha, A. Perona, Y. Rouillard, S. Gaillard, A. N. Baranov and C. Alibert.
 Trace gas detection with antimonide-based quantum well devices.
3rd International Conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy, TDLS-2001, Zermatt, Switzerland, July 8-12, 2001.
69. E. M. Skouri, D. Agliz, S. Akouayri, H. Nabhi, J.C. Nicolas, **A. Vicet** and D. A. Yarekha.
 Adaptation des diodes lasers à la détection des gaz polluants.
Journées de Métrologie, 17-19 avril 2002, Rabat, Maroc.
70. **A. Vicet**, D. A. Yarekha, A. Ouvrard, R. Teissier, C. Alibert and A. N. Baranov.
 Tunability of antimonide-based semiconductor laser diodes and experimental evaluation of thermal resistance.
MIOMD 2002, 8-12 sept 2002, Annapolis, USA.
71. **A. Vicet**, A. Ouvrard, L. Cerutti, A. Salhi, A. Garnache, F. Genty, Y. Rouillard, R. Teissier, A.N. Baranov and C. Alibert.
 Tunable antimonide-based quantum wells lasers for trace gas detection in atmospheric windows.
TDLS 2003, Zermatt (Switzerland) 14-18 july 2003.
72. V. Zeninari, B. Parvitte, **A Vicet**, A Perona, P Grech A. N. Baranov and G. Durry
 CO₂ detection around 2.05 μm with a GaSb-based Quantum well laser
TDLS 2003, Zermatt (Switzerland) 14-18 july 2003.

73. S. Schilt and L. Thévenaz, **A. Vicet**, A. Perona, P. Grech and A. N. Baranov.
Application of antimonide diode lasers in photoacoustic spectroscopy
TDLS 2003, Zermatt (Switzerland) 14-18 July 2003.
74. V. Zeninari, B. Parvitte, L. Joly, D. Courtois, I. Pouchet, G. Durry, **A. Vicet**
Diode laser spectroscopy of CO₂ in the 1.6 μm and 2.0 μm regions for atmospheric applications
*Eighteenth Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy
8-12 Septembre 2003, Dijon, France*
75. D.Barate, R.Teissier, **A.Vicet**, C.Alibert, and A.N.Baranov, X. Marcadet, C. Renard, and C. Sirtori, D.Revin and J.Cockburn.
InAs/AlSb quantum cascade lasers emitting near 4.5 μm at room temperature. *IX^e Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux. JMSM'2004, ORAN Algérie 8-10 Mai 2004*
76. A.Salhi, Y. Rouillard, J. Angellier, P. Grech, **A. Vicet** et C. Alibert. Réalisation par MBE de diodes laser de type I émettant entre 2 et 2,7 μm. *IX^e Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux. JMSM'2004, ORAN Algérie 8-10 Mai 2004*
77. **A.Vicet**, A. Salhi, Y.Rouillard, J. Angellier, A. Ouvrard, S. Gaillard and C. Alibert.
New single frequency Mid-IR lasers for trace gas detection operating in continuous wave regime above room temperature
IX^e Journées Maghrébines sur les Sciences des Matériaux. JMSM'2004, ORAN Algérie 8-10 Mai 2004
78. A.Salhi, **A. Vicet**, Y. Rouillard, A. Garnache, D. Barat, R. Werner and J. Koeth²
Type I quantum well Sb-based Distributed Feedback laser diodes emitting near 2.4 μm.
International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics Materials and Devices, MIOMD VI, 28 June–1 July 2004, St Petersburg, Russia
79. D.Barate, **A.Vicet**, R.Teissier, C.Alibert, A.N.Baranov, X. Marcadet, C. Renard, and C. Sirtori
Heavily doped InAs waveguides for quantum cascade lasers: results and limitations. *Sixth International Conference on Mid-Infrared Optoelectronics Materials and Devices, MIOMD VI, 28 June–1 July 2004, St Petersburg, Russia*
80. **A.Vicet**, A. Salhi, J. Angellier, D. Barat, Y. Rouillard, G. Durry, T. Lebarbu, A. Martinez, A. Ramdane
2.65 μm antimonide based diode lasers for water vapour detection in the atmosphere of mars
TDLS 2005, Florence (Italy) July 2005.
81. M. Mattiello, M. Niklès, S. Schilt, L.Thévenaz, A. Salhi, D. Barat, **A. Vicet**, R. Werner, J. Koeth
Novel helmholtz-based photoacoustic sensor for trace gas detection at ppm level using GaInAsSb/GaAlAsSb DFB lasers
TDLS 2005, Florence (Italy) July 2005.
82. A.Ouvrard, L. Cerutti, J. Angellier, **A. Vicet**, D. Barat, Y. Rouillard, F. Genty, D. Romanini, E. Cerda and A. Garnache. 2-2.7μm Single-frequency tunable Sb-based lasers in cw at room temperature. *exmatec 2006*
83. D. Barat, **A. Vicet**, J. Angellier, Y. Rouillard, S. Guilet, L. Le Gratiot, A. Martinez, A. Ramdane.
DFB laser diodes in the 2-2.7μm range for absorption spectroscopy. *Tunable diode laser Spectroscopy, 9-13 July 2007, Reims.*
84. Souad Moundji, Sophie Bonnefont, Olivier Gauthier-Lafaye, Françoise Lozes-Dupuy, Aurore **Vicet**, Yves Rouillard GaSb. Coupled cavities laser diodes with a photonic crystal intracavity mirror.
Nanoswec Bordeaux (ENSCP) – France, November 3rd-5th, 2008.

85. A.Hamdi, F. Genty, N. Yacoubi, Y. Rouillard and **A. Vicet**. Application of mirage effect to methane detection at 2.3 μ m. *ICPPP15 - Leuven, Belgium from 19 to 23 July 2009*.
86. **A. Vicet**, B. Cousin, Y. El Kaim, Y. Rouillard and B. Jaillard
Developpement of a multi-species probe around 2.6 μ m with a bi-directional antimonide-based laser diode
TDLs – 13-17 juillet 2009, Zermatt
87. M. Jahjah, A. Hamdi, G. Boissier and **A. Vicet**.
First evaluation of quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a gas based laser diode emitting at 2.3 μ m.
TDLs – 13-17 juillet 2009, Zermatt
88. M. Jahjah, B. Cousin, Y. El Kaim, Y. Rouillard B. Jaillard and **A. Vicet**
Study and development of a multi-species buried probe for gas spectroscopy with bidirectional antimonide- based laser diodes.
MIRSENS 2010, 6-8 may 2010, Wroclaw, Poland
89. S. Belahsene, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, A. Vicet and Y. Rouillard -
GaInAsSb/AlGaInAsSb quantum well lasers for emission at 3.0 μ m –
MIRSENS 2010, 6-8 may 2010, Wroclaw, Poland
90. M. Jahjah, S. Moumdji, Y. Rouillard, O. Gauthier-Lafaye, S. Bonnefont and A. Vicet
QEPAS gas detection with GaSb Fabry-Perot lasers and photonic crystals lasers
FLAIR 2011 – 13-17 September 2011

Posters dans des congrès nationaux

91. O. Gilard, **A. Vicet**, S. Bonnefont, S. Bachmann, P. Spiesser, S. Mariojouis, C. Vergnenègre, P. Arguel, G. Vassielieff, F. Lozes-Dupuy and J. Barrau.
Analyse du gain optique dans les diodes laser et les amplificateurs optiques pour telecommunicaions soptiques.
Journées Nationales d'Optique Guidée, 26-28 octobre 1998, Marly-Le-Roi, France. JNOG 1998.
92. O. Gilard, **A. Vicet**, S. Bonnefont, S. Bachmann, P. Spiesser, S. Mariojouis, C. Vergnenègre, P. Arguel, G. Vassielieff, F. Lozes-Dupuy and J. Barrau.
Méthodologie d'analyse des performances intrinsèques des diodes laser et des amplificateurs optiques.
Journées Nationales de Microélectronique et Optoélectronique, 6-8 janvier 1999, Egat, France. JNMO 1999.
93. J. -C. Nicolas, **A. Vicet**, E. M. Skouri, A. Baranov et C. Alibert
Diodes lasers émettant vers 2,3 μ m à température ambiante adaptées à la détection de gaz.
7e Journées Nationales de Micro-électronique et Optoélectronique. EGAT 6-8 janvier 1999.
94. **A. Vicet**, D.A. Yarekha, G. Glastre, A. Perona, B. Fraisse, A.N. Baranov et C. Alibert
Diodes lasers largement accordable émettant de 2,25 μ m à 2,45 μ m pour la spectrométrie d'absorption.
20e Journées Nationales Optique Guidée, 64-65, Toulouse 20-22 novembre 2000.
95. D.A. Yarekha, G. Glastre, B. Fraisse, Y. Rouillard, G. Boissier, **A. Vicet**, C. Alibert et A.N. Baranov
Diodes lasers à puits quantiques GaInAsSb/GaAlAsSb opérant en continu à haute température.
20e Journées Nationales Optique Guidée, 64-65, Toulouse 20-22 novembre 2000.

96. **A. Vicet**, D. Yarekha, G. Glastre, A. Perona, B. Fraisse, A. Baranov et C. Alibert
Diodes laser largement accordables émettant de 2,25 à 2,45 μm pour la spectroscopie d'absorption
JNOG 2000, Toulouse 20-23 novembre 2000, pages 209 à 211.
97. **A. Vicet**, D. Yarekha, G. Glastre, A. Perona, B. Fraisse, A. Baranov et C. Alibert
Diodes laser infrarouges à base d'antimoniures émettant de 2,2 à 2,5 μm pour la spectroscopie d'absorption par modulation de longueur d'onde.
8e Journées Nationales Microélectronique Optronique, Aussois 15-17 janvier 2001
98. R Teissier, D A Yarekha, **A Vicet**, D. Barate, P. Grech, P. Christol, C. Alibert et A.N. Baranov.
Développement de lasers à cascade quantique dans le système InAs/AlSb.
JNMO 2002, St Aygulf.
99. G. Durry, I. Pouchet, B. Parvitte, V. Zeninari, **A. Vicet**
Spectrométrie laser proche infrarouge: Applications aux sondages atmosphériques
Colloque de prospective du Programme National de Chimie Atmosphérique 22-25 Septembre 2003, Saint-Jean de Luz, FRANCE
100. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, D. A. Yarekha, C. Alibert, and A. N. Baranov, X. Marcadet, M. Garcia, and C. Sirtori
Lasers à cascade quantique InAs/AlSb sur GaSb et InAs
Coloq8 pp P-127, , 3-5 sept 2003, Toulouse.
101. A. Salhi, Y. Rouillard, **A. Vicet**, J. Angellier, P. Grech et C. Alibert
Diodes lasers à base d'antimoniure de gallium émettant vers 2.65 μm
JNOG Valence 12-14 novembre 2003.
102. R. Teissier, D. Barate, **A. Vicet**, D. A. Yarekha, C Alibert and A. N. Baranov, X Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori.
Lasers à cascade quantique InAs/AlSb. *JNOG Valence 12-14 novembre 2003.*
103. **A. Vicet**, A. Salhi, Y. Rouillard, J. Angellier, A. Ouvrard and C. Alibert.
Diodes lasers mono fréquence, fonctionnant en régime continu à température ambiante et au delà, pour la détection de traces de gaz dans le moyen infrarouge.
JNMO 2004, La Grande Motte.
104. A. Ouvrard, L. Cerutti, J. Angellier, **A. Vicet**, D. Barat, Y. Rouillard, F. Genty and A. Garnache, D. Romanini, E. Cerda
2-2.7 μm Single-frequency tunable Sb-based lasers in cw at room temperature
JNMO 2006, 5-7 avril 2006, Aussois.
105. D. Barat, J. Angellier, **A. Vicet**, G. Boissier et Y. Rouillard., S. Guilet, L. Le Gratiet et A. Ramdane.
Réalisation de diodes lasers DFB à base d'antimoniures
JNMO 2006, 5-7 avril 2006, Aussois.
106. Souad Moudji, Olivier Gauthier Lafaye, Sophie Bonnefont, Françoise Lozes-Dupuy Aurore **Vicet**, Yves Rouillard. Diodes laser GaSb à cavités couplées par cristaux photoniques.
JNMO 2008 juin 2008, Oleron.

Chapitre 4

--

**Introduction,
contexte et premiers travaux**

--

1. Chronologie personnelle

Mon travail depuis fin 1998 a comporté trois aspects. Le premier a été l'étude des lasers à semiconducteurs, le second leur conception pour parfaire leurs qualités pour l'application visée et enfin leur utilisation dans des systèmes de détection des gaz.

Mes premiers travaux de recherche ont porté sur l'étude de lasers, dans le cadre de mon stage de DEA de Physique du Solide au LAAS-CNRS à Toulouse de février à juillet 1998, sous la direction de Sophie BONNEFONT dans l'équipe de Françoise LOZES-DUPUY. Il s'agissait d'étudier le gain de lasers à puits quantiques InGaAsP/InP émettant à 1,55 μm par des mesures de spectres sous le seuil laser suivant la méthode d'Hakki et Paoli [Hakki 75].

Intéressée par la recherche appliquée, j'ai ensuite intégré en novembre 1998 le CEM2 (Centre d'Electronique et de Microélectronique de Montpellier) devenu en janvier 2007 l'IES (Institut d'électronique du Sud) pour une thèse en contrat CIFRE avec la société OLDHAM, alors spécialisée dans la fabrication de batteries, de lampes de mineurs et de détecteurs de gaz portables. J'ai dans ce cadre travaillé dans l'équipe de Claude ALIBERT sur l'étude et la réalisation d'un analyseur multigaz à diodes lasers accordables. Il s'agissait de caractériser, d'optimiser et d'utiliser des lasers à puits quantiques à base d'antimoniures InGaAsSb/GaSb et InGaAsSb/AlGaAsSb fabriqués par épitaxie par jets moléculaires dans l'équipe. La longueur d'onde de travail était 2,3 μm , idéale pour la détection du méthane : les raies dans cette zone sont intenses et dans une fenêtre de transmission de l'air ambiant (eau en particulier) (figure 4.1).

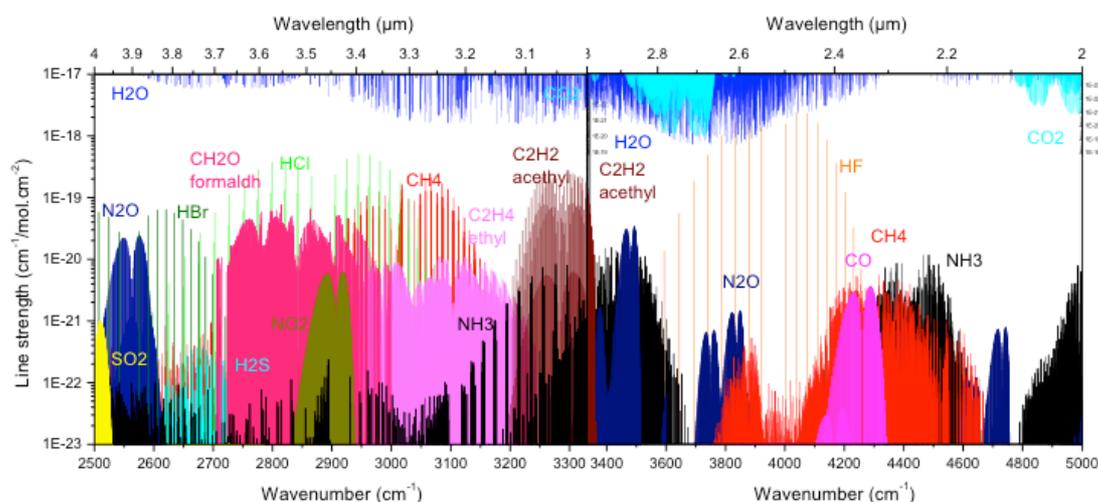


Figure 4.1. Forces de raies d'absorption de quelques espèces gazeuses entre 2 et 4 μm . En bas, échelle de gauche sont portées plusieurs espèces d'intérêt industriel ou environnemental. En haut, échelle de droite (plus petite) sont portées les raies de l'eau et du CO_2 , espèces présentes dans l'air ambiant, susceptibles de générer des interférences sur une mesure ambiante. L'échelle des abscisses est donnée en nombre d'onde (en bas) et en longueur d'onde (en haut). (Données HITRAN [HITRAN 08])

Lors de ma thèse, j'ai pris conscience du fait que les lasers à semiconducteurs devaient avoir des propriétés bien spécifiques pour être correctement adaptés à la spectroscopie par diodes lasers accordables. Ils devaient non seulement fonctionner en régime continu et à température proche de l'ambiante, mais aussi être de préférence monofréquences et accordables.

En parallèle de mon travail d'étude et de développement de démonstrateurs d'analyse de gaz, je me suis donc intéressée aux propriétés optiques des diodes lasers à puits quantiques fabriquées au laboratoire ainsi qu'à la propriété fondamentale qui gouverne leur utilisation en spectroscopie : l'accordabilité.

Finalement, j'ai conçu un démonstrateur capable de mesurer plusieurs espèces gazeuses dont le méthane. J'ai aussi montré que le paramètre majeur influençant l'accordabilité de nos lasers était la température de la région active et la résistance thermique [Vicet 03].

La fin de ma thèse a vu la naissance d'une thématique nouvelle au sein de l'équipe : les lasers à cascade quantique à base d'antimoniures. J'ai alors souhaité découvrir et travailler sur ces tout nouveaux composants foncièrement différents des lasers à puits quantiques que j'avais fréquenté pendant ma thèse. J'ai donc travaillé sur les débuts des lasers à cascade quantique InAs/AlSb pour une émission entre 3 et 10 μm . Là, je me suis intéressée à la modélisation des guides d'ondes plasmoniques en InAs fortement dopé et j'ai développé un dispositif de mesure des pertes dans les lasers.

Si l'IES fut un pionnier et reste encore moteur dans la fabrication par épitaxie des diodes lasers à puits quantiques et des lasers cascade quantiques à base d'antimoniures, les process technologiques n'ont pas acquis au laboratoire le même degré de maturité. Les composants fabriqués sont des lasers Fabry-Perot classiques à émission par la tranche (et des lasers à émission verticale, dans une moindre mesure).

Il me semblait indispensable de doter le laboratoire de composants de meilleure qualité spectrale pour concurrencer les filières de matériaux plus classiques dans ces domaines très appliqués. J'ai donc commencé à travailler sur les lasers (à puits quantiques) fabriqués à l'IES pour les rendre mono-fréquences.

En 2002-2003, une collaboration avec une jeune start-up allemande nommée nanoplus a vu le jour dans le cadre du projet européen GLADIS. nanoplus a mis au point puis commercialisé les premiers lasers DFB (Distributed FeedBack) à 2,3 μm sur des plaques épitaxiées à l'IES en 2003. Le process, basé sur le dépôt d'un réseau métallique de part et d'autre du ruban laser est assez simple et nous avons cherché à le transférer au laboratoire.

Un travail important a été fait dans ce sens avec la thèse de David BARAT que j'ai co-encadré de 2004 à 2007, dans le cadre d'un projet avec le CNES. En collaboration avec le LPN, nous avons réalisé les premiers lasers DFB émettant au delà de 2,6 μm [Barat 08].

Ces travaux encourageants ont convaincu l'équipe qu'il était nécessaire de se doter d'une technologie DFB au sein du laboratoire, mais les moyens de lithographie électronique étaient insuffisants pour envisager une technologie en tout point semblable.

Il fallait donc envisager d'autres moyens pour avoir des lasers monofréquence.

J'ai alors soumis, avec le LAAS-CNRS, le projet ANR Blanc CRISPI lors de l'appel de 2007. Ce projet a démarré en novembre 2007 sous ma propre coordination.

L'objectif a été de concevoir, mettre au point et de développer un nouveau type de cavité laser, accordable largement et dédié à la détection des gaz. Les longueurs d'ondes visées étaient 2,3 puis 3,3 μm . J'ai co-encadré Souad MOUMDJI sur ce sujet à partir de janvier 2008.

Souad MOUMDJI a soutenu sa thèse en mars 2011. Elle a réalisé les premiers lasers à cavités couplées par cristaux photoniques émettant au delà de 2 μm [Moumdji 09]. Ces lasers ont par ailleurs été utilisés avec succès sur un banc d'analyse de gaz [Jahjah 12].

Le succès de ce projet nous a conduit à soumettre une suite originale lors de l'appel ANR P2N de janvier 2011, porté cette fois-ci par le LAAS-CNRS, portant sur l'étude et la réalisation de lasers tout-cristaux photoniques. Ce projet (ANR MIDAS) a été accepté en décembre 2011.

De 2002 à 2007, mes travaux en détection de gaz ont essentiellement consisté, durant la thèse de David BARAT, en une veille technologique et des collaborations et échanges avec des laboratoires spécialisés qui ont donné lieu à diverses publications. Cependant, il semblait nécessaire, au sein du groupe, de disposer de démonstrateurs simples et performants montrant l'utilité immédiate des lasers développés au laboratoire.

J'ai donc proposé à l'ADEME un sujet de développement de capteurs pour l'analyse de l'air intérieur et extérieur, à 2,3 et à 3,3 μm . Ce projet a été accepté en cofinancement avec la région Languedoc-Roussillon et c'est dans ce cadre que Mohammad JAHJAH a commencé sa thèse, que j'ai co-encadré à partir d'octobre 2008.

M. JAHJAH a soutenu sa thèse en novembre 2011. Il a mis au point le premier démonstrateur du laboratoire basé sur la technique de détection photoacoustique à quartz (QEPAS) travaillant à 2,3 [Jahjah 12a] et 3,3 μm [Jahjah 12b], et a pu obtenir une excellente sensibilité de détection avec un démonstrateur très compact. Le succès de cette thèse m'a conduit à soumettre et porter un projet ANR Blanc international en 2011 (accepté en juillet 2011), en collaboration avec le LPCA de Dunkerque et le LSG de Rice University (Houston USA), deux laboratoires en pointe sur ces techniques. Mohammad JAHJAH est d'ailleurs parti en séjour post-doctoral au LSG, le laboratoire inventeur de la technique QEPAS.

Quentin GAIMARD a commencé sa thèse sur ce projet en décembre 2011. L'objectif est de mettre au point des lasers DFB à 3.3 μm au laboratoire en employant une lithographie interférométrique pour les utiliser ensuite sur un banc de QEPAS rendu encore plus compact. J'ai fait en parallèle une demande de cofinancement de thèse sur le labex NUMEV (solutions numériques matérielles et modélisation pour l'environnement et le vivant) mis en place en 2010 et porté par Michel ROBERT, dans le cadre du projet intégré « Observation » dont je fais partie. Une bourse de thèse m'a été attribuée pour l'étude d'un démonstrateur de mesure d'éthylène, en collaboration avec le LSTM (Laboratoire des Symbioses tropicales et Méditerranéennes) de l'université de Montpellier 2. Dans ce cadre, Tong NGUYEN BA a commencé sa thèse en octobre 2011.

Ainsi en 2012, deux nouveaux doctorants ont commencé à travailler sur les thématiques qui guident encore maintenant l'essentiel de mes travaux de recherche : la conception, la réalisation de lasers monofréquence et leur utilisation sur de nouveaux démonstrateurs d'analyse de gaz.

2. Contrats de collaboration, partenariats

La recherche menée à l'IES, parce qu'elle nécessite de gros moyens techniques et la maintenance d'équipements lourds, est indissociable de contrats de collaboration. Depuis mes débuts j'ai travaillé sur des contrats européens ou industriels, et dès que j'ai pu, après ma thèse, j'ai moi-même rédigé des projets et coordonné des contrats de collaboration.

2.1. Diagramme temporel

Le tableau 4.1. liste chronologiquement les différents contrats sur lesquels j'ai travaillé et mon degré d'implication sur chacun, en tant que simple participante, coordinatrice locale (ou task leader) ou coordinatrice générale du projet. Le détail des contrats, budget et partenaires est donné à la suite du tableau.

année	98	99	00	01	02	03	04	05	06	07	08	09	10	11	12	13	14	15	16
1	GDF																		
2		Oldham																	
3		Air																	
4			MOD																
5				ID															
6							Gladis												
7							PNCA												
8							CNES												
9							actaris												
10								CNES											
11								Biotic											
12								LPN											
13									JC										
14									LAAS										
15										CMCU									
16											ANR CRISPI								
17												EU Senshy							
18													MEELP						
19														Labex NUMEV					
20															ANR NexCILAS				
21																ANR MIDAS			

Tableau 4.1. Répartition chronologique des différents projets/contrats.

1. GDF : Sept 1998 – nov 1998 : participante

Détection de gaz par corrélation.

GDF (France), CEM2 (France). Coordinateur extérieur : F. Bournazaud (GDF).

2. Oldham-SA : Nov 1998 – août 2001 : titulaire de la bourse

Bourse CIFRE

Etude et réalisation d'un analyseur de gaz à diodes lasers accordables.

Oldham (France), CEM2 (France). Coordinateur extérieur : J. Fantini (Oldham).

3. AIR : Mai 1998 - Mai 2001, participante

ESPRIT: AIR 21886 III-V Antimony based strained-layer quantum structures for mid-InfraRed injection lasers

CEM2 (France), IMEC (Belgique), THOMSON LCR (France), FRAUNHOFER Fribourg (Allemagne).). Coordinateur extérieur : P. Hermans (IMEC)

4. MOD ministère de la défense de Grande Bretagne : 2000-2002, participante

Room temperature High Power Mid-IR Lasers : Diode and Quantum Cascade Lasers on GaSb
CEM2 (France), THALES-LCR (France), Université de Sheffield (GB), Pilkington (GB).

Coordinateur extérieur : X. Marcadet.

Budget : 480 k€

5. ID Informed Diagnostic : (2000-2001) : participante

Étude et réalisation d'un laser semi-conducteur, fonctionnant à température ambiante en continu et adapté à la détection sous forme de traces aux différentes formes isotopiques du CO₂.

ID (USA), CEM2 (France) Coordinateur extérieur : B. Paldus (ID)

Budget : 162 k€

6. GLADIS : 2002-2005 : task leader

Gas Analysis by Infrared Spectroscopy, IST 2001-35178

Actaris (France), CEM2 (France), Schlumberger (France), Institut de Physique de l'Académie des Sciences (Rep. Tchèque Prague), Nanoplus (Allemagne), Thales R&T (France), GDF (France), Gas Natural (Espagne), Omnisens (Suisse). Coordinateur extérieur : E. Consonni (Actaris)

Budget : 604 k€

7. Contrat de collaboration dans le cadre du Programme National « Chimie Atmosphérique » (PNCA) : 2002-2003, coordinatrice locale

Mesure in situ du dioxyde de carbone dans la troposphère et la basse atmosphère par diode laser. Service d'Aéronomie (France), GSMA (France), CEM2 (France). Coordinateur extérieur : G. Durry (SA)

Contrat de collaboration dans le cadre du Programme National « Chimie Atmosphérique » (PNCA) : 2003-2004, coordinatrice locale

Mesure in situ de la vapeur d'eau stratosphérique par diode laser.

Service d'Aéronomie (France), GSMA (France), CEM2 (France). Coordinateur extérieur : G. Durry (SA)

8. CNES : 2003-2004 : participante

Réalisation et évaluation de diodes lasers infrarouges accordables pour l'émission à 2.6µm.

CEM2 France, CNES (France) Coordinateur extérieur : P. Etcheto (CNES)

9. ACTARIS : 2004 : coordinatrice locale

Etude et caractérisation de lasers DFB pour la spectroscopie.

CEM2 (France, Actaris (France). Coordinateur extérieur : L. Neuve-Eglise (Actaris)

10. CNES 2005-2006 : coordinatrice locale

Développement de diodes laser accordables à 2,65µm (R&T SU-0003-005)

Coordinateur extérieur : P. Etcheto (CNES), CEM2 France, GSMA France.

Budget : 40 k€

11. BIOSTIC 2005-2007 : coordinatrice générale

SONDE LASER INFRAROUGE POUR L'ANALYSE DE GAZ DANS LA RHIZOSPHERE
LMGC (France), CEM2 (France), INRA (France)

Budget : 40 k€

12. DFB_GaSb / PROCESS 59 2005 : coordinatrice locale

Réalisation de lasers DFB sur substrat GaSb pour applications à 2,65 µm.

Contributeurs du LPN : A. Ramdane (L. Legratiet, S. Guilet)

Projet exogène RTB

Budget : 10 k€

13. Jeune chercheur UM2 2005-2006 : titulaire

Diodes lasers accordables à ruban courbe et cavité externe pour la détection de gaz polluants entre 2 et 2.7 µm.

Budget : 2 k€

14. Projet exogène RTB LAAS 2006-2007 : coordinatrice locale

Lasers antimoines à cristaux photoniques

S. Bonnefont, O. Gauthier-Lafaille, D. Barat, Y. Rouillard

Budget : 5 k€

15. CMCU 2007 – 2010 : Coordinatrice générale

Détection photothermique par diode laser accordable.

Convention de recherche Partenariat Hubert Curien CMCU

Partenaires : IES (co-porteur) IPEI Nabeul, LPN, LAMA Monastir

Budget: 30 k€ dont 7 k€ pour IES

16. ANR CRISPI 2007-2010 : Coordinatrice générale.

ANR-07-BLAN-0326-01

Lasers à CRISTaux photoniques pour SPectroscopie Infrarouge

IES/LAAS-CNRS

Budget : 300 k€ dont 180 pour l'IES

17. SensHy : FP7 Objective ICT-2007.3.5, 2008-2011 : participante

Photonic sensing of hydrocarbons based on innovative mid infrared lasers

Budget : 2 350 k€ dont 441 k€ pour l'IES

18. Bio-STIC MEELP 2009-2011 : Coordinatrice générale

Mesure de l'émission d'éthylène par laser chez les plantes et modélisation.

Partenaires : IES, LSTM et I3M, Montpellier

Budget: 10k€ dont 4 k€ pour IES

19. Labex NUMEV, 2010-2020, participante

Solutions numériques, matérielles et modélisation pour l'environnement et le vivant. Projet intégré : Observation de l'environnement et du vivant.

Université Montpellier 2

Budget : 8 M€

20. ANR NexCILAS, 2012-2015, coordinatrice générale

Capteurs lasers infrarouges de prochaine génération pour les mesures environnementales.

IES/LPCA (Dunkerque), LSG (Rice, USA)

414 k€ pour la partie française dont 262 k€ pour l'IES

21. ANR MIDAS 2012-2016, coordinatrice locale

Multiplexed infrared diodes for absorption spectroscopy

IES/LAAS-CNRS

Budget : 420 k€ dont 200 k€ pour l'IES

2.2. Liste des partenaires de collaborations

1. **Oldham** (Arras, France)
2. **Gaz De France - GDF** (Paris, France)
3. **Thales R&T** (Marcoussis, France)
4. **Schlumberger** (Paris, France)/ **Actaris** (Poitiers, France),
5. **Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie – ADEME** (Angers, France)
6. **Institut de Physique de l'Académie des Sciences** (Prague, Rep. Tchèque),
7. **Nanoplus** (Allemagne),
8. **Gas Natural** (Espagne),
9. **Omnisens** (Suisse)
10. **Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne - EPFL** (Lausanne, Suisse)
11. **Université de Sheffield** (GB),

12. **Laboratoire Atmosphères, Milieux, Observations Spatiales**, LATMOS UMR 8190, (Verrière le Buisson, France),
13. **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique – LiPhi** UMR 5588, (Grenoble, France)
14. **Groupe de Spectroscopie Moléculaire Atmosphérique** - GSMA UMR 7331 (Reims, France),
15. **Centre National d'Études Spatiales** - CNES (Toulouse, France)
16. **Laboratoire de Mécanique et Génie Civil** - LMGC UMR 5508 (Montpellier, France),
17. **Institut National pour la Recherche Agronomique** - INRA (Montpellier, France)
18. **Laboratoire de Photonique et Nanostructures** - LPN UPR 20 (Marcoussis, France),
19. **Laboratoire d'Analyse et Architecture des Systèmes** - LAAS-CNRS UPR 8001 (Toulouse, France),
20. **Laboratoire des Symbioses Tropicales et Méditerranéennes** - LSTM UMR 113 (Montpellier France), CIRAD, IRD, Université Montpellier 2, SupAgro, USC INRA
21. **Institut Préparatoire aux Etudes d'Ingénieur** - IPEI Nabeul (Nabeul, Tunisie)
22. **Laboratoire de Physico-chimie de l'atmosphère** – LPCA EA 4493 (Dunkerque, France),
23. **Laser Science Group** - LSG (Rice Univ, Houston, USA)

3. Thématiques étudiées et premiers travaux de recherche

Lorsque l'on cherche à mesurer la présence d'une espèce gazeuse dans un milieu quelconque, plusieurs techniques de mesure peuvent être envisagées. Chacune présentera des avantages ou des inconvénients liés à son utilisation (difficulté de mise en œuvre, encombrement, sensibilité ou sélectivité insuffisante) qui orienteront le choix des utilisateurs vers l'une ou l'autre.

Les techniques de spectroscopie utilisant des lasers pour détecter des traces de gaz sont assez nombreuses. Si toutes se basent sur l'exploitation de la loi de Beer-Lambert, qui traduit l'absorption de la lumière à une longueur d'onde donnée, de nombreuses méthodes différentes, tirant en général parti de la propriété d'accordabilité des lasers, ont été mises au point depuis une trentaine d'années. Les sensibilités de détection obtenues avec les différentes méthodes varient en fonction des techniques elles mêmes – intrinsèquement plus ou moins sensibles – mais aussi des différents lasers employés, et de leurs qualités spectrales (puissance, émission mono-fréquence, longueur d'onde).

Le développement de techniques spectroscopiques à diodes lasers accordables est donc indissociable de celui des lasers eux-mêmes, les progrès de ces derniers impliquant ceux des systèmes associés.

3.1. Spectroscopie par diodes lasers accordables

Les lasers à semiconducteurs dès leur apparition dans les années 60, ont été des sources lumineuses largement plébiscitées par les spectroscopistes grâce à leur faible encombrement et à la faible dépense énergétique qu'implique leur utilisation.

La loi de Beer-Lambert décrit l'absorption de la lumière par un milieu à une longueur d'onde précise. Dans le cas de très faibles absorptions ($\alpha L \ll 1$), elle peut être linéarisée : le signal transmis est alors proportionnel à la concentration de l'espèce absorbante. Il suffit d'avoir une source lumineuse monochromatique fine ($\Delta\nu \approx \text{Mhz}$) calée à une longueur d'onde λ_0 , de mesurer sa puissance avant et après le mélange gazeux absorbant, pour en déduire la concentration de l'espèce mesurée suivant un principe très simple.

En réalité, on ne se contente pas de mesurer l'absorption en une seule longueur d'onde mais on cherche à mesurer les caractéristiques d'une raie d'absorption, dont l'amplitude, la largeur spectrale et la forme sont gouvernées par la concentration de l'espèce absorbante, la force de la raie mesurée, les paramètres d'élargissement notamment (typiquement $\Delta\nu \simeq \text{Ghz}$ à pression atmosphérique). L'étude des signaux transmis permet dans ce cas de remonter à ces paramètres physiques.

Il est alors nécessaire que la source soit spectralement étroite, accordable, c'est à dire que l'on puisse, en fonction d'un paramètre de contrôle, faire varier sa longueur d'onde d'une valeur continue et maîtrisée.

Le choix de la longueur d'onde d'émission de la source laser est bien entendu fondamental. Si l'on s'intéresse aux forces de raies d'espèces gazeuses d'intérêt environnemental ou industriel entre 1 et 10 μm , on constate que de nombreuses molécules présentent des raies intenses dans l'infrarouge. Lorsque les bandes fondamentales se situent à de très hautes longueurs d'ondes, elles présentent parfois des harmoniques, à des longueurs d'ondes plus basses, toujours dans l'infrarouge. Ainsi si l'on considère le cas du méthane, son absorption à 3.24 μm est bien plus forte que celle observée au voisinage de 2.31 μm – 50 fois plus intense – et qu'au voisinage de 1.65 μm – 200 fois plus intense.

Si les longueurs d'ondes telecom (1,31 et 1,55 μm) peuvent parfois présenter un certain intérêt pour des applications spectroscopiques, il est évident qu'on a intérêt à disposer de composants émettant à des longueurs d'ondes plus élevées pour atteindre des bandes d'absorption plus intenses. Il existe également plusieurs fenêtres de transmission atmosphériques (figure 4.2), dans lesquelles les mesures à l'air libre peuvent être faites plus favorablement, en l'absence d'interférents majoritaires (H_2O et CO_2).

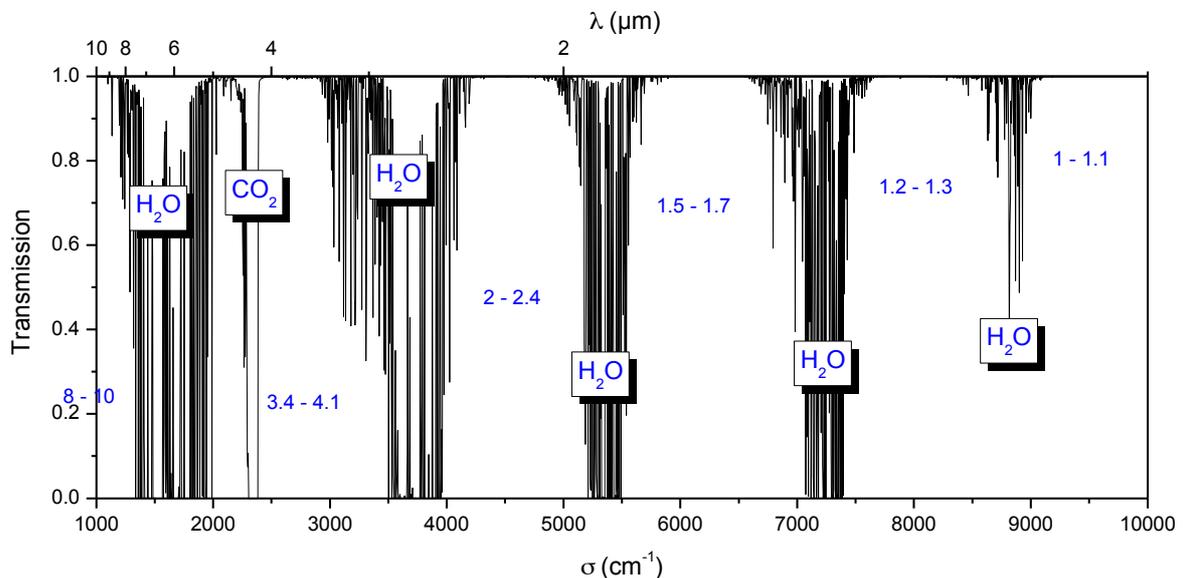


Figure 4.2. Transmission de l'air ambiant sur un chemin absorbant de 10 m, entre 1 et 10 μm . Les fenêtres atmosphériques se situent entre les bandes d'absorption de l'eau et du dioxyde de carbone.

3.2. Lasers à semiconducteurs

Les lasers à semiconducteurs, dans certains cas, peuvent répondre à toutes les exigences des spectroscopistes : ils peuvent être accordables, et leur largeur de raie est d'un à trois ordres de

grandeur plus faible que la largeur des raies des gaz à pression atmosphérique. Cependant, de par leur conception de base sous la forme d'un résonateur Fabry-Perot, leur émission n'est pas purement mono-fréquence, mais présente un peigne d'émission donné par le peigne des modes permis dans la cavité convolué par la courbe de gain du matériau. Cette émission les rend difficiles à employer sur des bancs de détection de gaz dignes de ce nom : l'identification des raies mesurées et leur calibration est en effet considérablement compliquée lorsqu'on travaille avec des lasers multimodes. Pour s'assurer d'une émission mono-fréquence dans un laser à semiconducteur, il est nécessaire de générer un filtrage spectral dans la cavité laser.

Plusieurs idées ont été proposées à ce titre, avec des succès divers : lasers DFB (à contre réaction répartie), lasers DBR (à réseau de Bragg), lasers à cavités couplées, lasers à cavités externes, lasers à cavité courte verticale (VCSELs) lasers à cristaux photoniques...

Les lasers à semiconducteurs, comme tous les lasers, sont constitués de trois éléments de base : un milieu à gain (la zone active) qui amplifie la lumière par émission stimulée, une cavité résonnante (le cristal lui même et ses facettes clivées) qui sélectionne les modes émis et un système de pompage (injection de courant ou pompage optique) qui provoque une injection de porteurs dans la zone de gain induisant l'inversion de population entre deux niveaux. On obtient l'effet laser lorsque le gain compense les pertes dans la cavité.

Dans le cas d'une diode laser, le milieu amplificateur se situe au cœur d'une jonction PN et l'émission stimulée est réalisée entre deux niveaux d'énergie situés dans la bande de valence et dans la bande de conduction. Plusieurs familles de matériaux existent, obtenues en combinant des éléments III (Ga, Al, In) et des éléments V (As, P, Sb, N) de la classification périodique. Il est possible de déposer des couches binaires, ternaires, quaternaires et même quinaires de matériaux par épitaxie par jets moléculaires sous ultra-vide. Les croissances peuvent se faire sur différents substrats cristallins, de paramètre de maille proche des couches que l'on souhaite déposer. La filière GaAs a permis la réalisation de lasers émettant dans le rouge et l'infrarouge proche, et la filière InP a permis d'atteindre les longueurs d'ondes employées dans les télécommunications optiques (1,31 μm et 1,55 μm). Au delà de 1,6 μm , c'est la famille des antimoniures, GaSb et InAs (InAsSb, InAsSbP) qui prend le relais pour atteindre des longueurs d'onde allant jusqu'à 5 μm . Les courtes longueurs d'ondes (bleu, vert) sont elles obtenues avec la filière GaN.

L'IES est spécialisé dans l'étude et la croissance des lasers à puits quantiques dans la filière des antimoniures, sur GaSb ou InAs. Les zones actives sont en général constituées de puits quantiques entourés de barrières, placés dans une zone non dopée au centre de la jonction, suivant le schéma représenté figure 4.3. On obtient une jonction PiN. Les porteurs sont piégés dans les puits quantiques et la lumière est guidée dans les zones de confinement optiques (dopées N ou P). La longueur d'onde d'émission est contrôlée par la composition des couches et leur épaisseur. L'utilisation de puits quantiques permet d'augmenter le gain du matériau tout en diminuant le nombre de porteurs nécessaires à l'inversion de population. Les modes optiques à plus fort gain sont favorisés. L'émission laser est donc fortement multimode longitudinale.

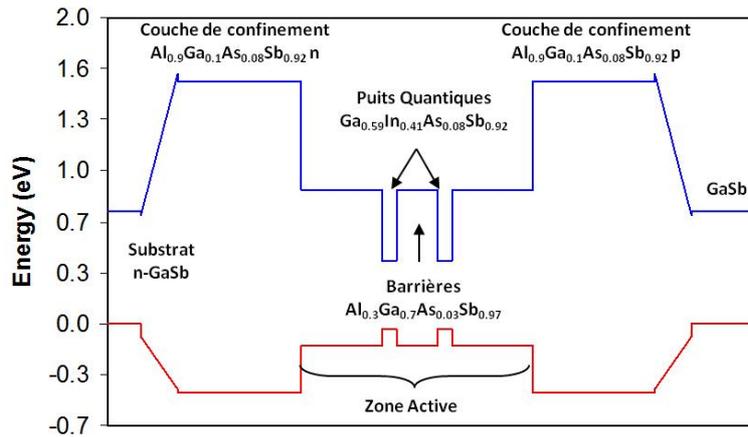


Figure 4.3. Structure de bande typique d'un laser à puits quantiques émettant à 2.6 μm .

3.3. Lasers à base d'antimoniures (GaSb, InAs)

L'IES travaille depuis de nombreuses années sur l'étude et la fabrication de lasers à semiconducteurs, dans la filière des antimoniures (épitaxiés sur GaSb ou InAs). L'un des intérêts principaux de ces matériaux à petits gaps (de paramètre de maille proche de $6,1\text{\AA}$) est qu'ils permettent d'atteindre des longueurs d'ondes plus élevées que les matériaux semiconducteurs classiquement utilisés dans les filières télécom : selon les alliages réalisés il est possible d'avoir des gaps de 0,15 à 2 eV. D'autre part les offsets de bandes de conduction sont compris entre 0 et 2 eV, ceux des bandes de valence entre 0 et 0,5 eV : des raccordement de types I, II et III sont envisageables permettant une grande flexibilité sur les dessins de zones actives. Enfin les masses effectives/mobilités sont parmi les plus légères/élevées des composants III-V donnant des propriétés exceptionnelles à ces matériaux en terme de gain notamment.

Les longueurs d'ondes supérieures à 2 μm peuvent être favorablement atteintes grâce au système GaInAsSb/AlGaAsSb [Rouillard 08][Turner 98][Lin 04][Salhi 04].

Les diodes laser GaInAsSb/AlGaAsSb sont nées dans les années 80 avec la réalisation de diodes à double hétérostructure (DH) réalisées par épitaxie en phase liquide (EPL) en $\text{Ga}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{As}_{0.04}\text{Sb}_{0.96}/\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{As}_{0.02}\text{Sb}_{0.98}$ par N. Kobayashi [Kobayashi 80]. Ces composants émettaient à 1.8 μm à 298K, en pulsé, avec une densité de courant de seuil de 5 kA/cm^2 . En 1988, A. N. Baranov et al. réalisèrent une diode laser à DH par EPL en $\text{Ga}_{0.90}\text{In}_{0.10}\text{As}_{0.09}\text{Sb}_{0.91}/\text{Al}_{0.34}\text{Ga}_{0.66}\text{As}_{0.09}\text{Sb}_{0.91}$ émettant à 2 μm en continu jusqu'à 20°C [Baranov 88]. De gros progrès ont été réalisés dès lors que l'EPL fut remplacée par l'épitaxie par jets moléculaires au début des années 90. L'EPL ne permettait pas de réaliser des couches de fortes compositions en aluminium [Motosugui 80], pourtant nécessaires pour améliorer le confinement des porteurs. En 1991, H. K. Choi et S. J. Eglash du MIT réalisèrent alors des diodes laser à DH en $\text{Ga}_{0.84}\text{In}_{0.16}\text{As}_{0.14}\text{Sb}_{0.86}/\text{Al}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{As}_{0.06}\text{Sb}_{0.94}$ émettant à 2.19 μm en continu jusqu'à 30°C avec des densités de courant de seuil de l'ordre de 940 A/cm^2 [Choi 91].

En 1992, Ils réalisent les premiers lasers GaInAsSb/AlGaAsSb à multi-puits quantiques (5) émettant à 2.14 μm [Choi 92]. La densité de courant de seuil a été améliorée : 260 A/cm^2 . En 1993 une diode laser à ruban fin (8 μm de large) présente une émission monomode centrée à 2.13 μm [Choi 93].

L'IES participe aux progrès réalisés dans ce domaine avec de nombreuses réalisations

dans les années 90-2000, qui placent le laboratoire en tête des équipes étudiant ces matériaux et réalisant des lasers. De très bons résultats ont été obtenus entre 2 et 2.7 μm [Rouillard 01] [Rouillard 05].

Il faut attendre une dizaine d'années pour voir des longueurs d'ondes supérieures à 3 μm apparaître avec ce système de matériaux. En 2004, Lin et al. de l'Université Technologique de Munich [Lin 04] élaborèrent une diode laser opérant à 3 μm fonctionnant en continu et à température ambiante avec des densités de courant de seuil de 343 A/cm² (en pulsé). L'IES s'est lui aussi tourné vers les plus hautes longueurs d'ondes car les applications spectroscopiques sont, au delà de 3 μm , riches d'intérêt au plan industriel et environnemental, puisque de nombreuses espèces, dont le méthane, présentent des raies d'absorption plus intenses dans des bandes fondamentales. D'autre part, il subsistait un gap en longueur d'onde non comblé entre 3 et 5 μm , dans lequel aucun laser à semiconducteur de bonne qualité n'existait : la gamme spectrale des diodes laser s'arrêtait vers 2,8 μm tandis que celle des lasers à cascade quantique (composants unipolaires de forte puissance, étudiés sur antimoniures au laboratoire depuis le début des années 2000) commençait vers 4.5 μm sur InP. Quelques lasers sur InAs émettaient dans cette gamme mais à basse température et en régime pulsé [Wilk 00].

La jonction entre les deux gammes s'est opérée quelques années plus tard. Dans les lasers à puits quantiques, Grau et al. [Grau 05] a pensé à utiliser une barrière en AlGaInAsSb, qui permet de diminuer l'offset entre les barrières et les puits, et d'augmenter le confinement des trous en conservant un raccordement de type I. En 2008 Shterengas et al. [Shterengas 08] a pu atteindre une longueur d'onde de 3,36 μm pour une émission en continu à 12°C avec ce type de structure.

Au laboratoire c'est peu de temps après que les premiers lasers de longueur d'onde supérieure à 3 μm sont réalisés avec succès, avec un fonctionnement en continu à 3,06 μm [Belahsene 10] et 3,4 μm [Naehle 11]. Coté lasers à cascade quantique, en 2006 de premiers résultats ont été obtenus entre 3,1 et 3,3 μm [Devenson 06], puis sous les 3 μm l'année suivante [Devenson 07] mais avec un fonctionnement à basse température en pulsé.

Dès l'apparition des premiers lasers au laboratoire, l'application « détection des gaz » s'est imposée comme la vitrine démontrant l'utilité de ces composants. Une première thèse portant sur la détection de gaz par diodes lasers fabriquées à l'IES a été menée et soutenue par Jean-Christophe NICOLAS [Nicolas 1998].

Les résultats obtenus par J.C. NICOLAS portaient sur des mesures réalisées avec une diode InGaAsSb/GaSb multimode, avec un spectromètre à réseau pour sélectionner un mode longitudinal, injecté dans une cellule multipassages pour mesurer le monoxyde de carbone. [Nicolas 98].

4. Travaux de thèse

J'ai commencé ma thèse en novembre 1998 à l'IES sous la direction de Claude ALIBERT. Mes études d'ingénieur et mon goût pour la recherche appliquée m'ont conduit vers ce sujet en collaboration avec un industriel. Mon travail s'est déroulé dans le cadre d'une bourse CIFRE entre la société Oldham (Arras 62) et l'IES. La société Oldham, à l'époque leader européen des analyseurs de gaz portables, cherchait à développer une nouvelle gamme de capteurs infrarouges basés sur la spectroscopie d'absorption à diodes lasers accordables (SDLA). L'intérêt de ce type de capteur réside dans leur grande sensibilité et leur forte sélectivité, pourvu que l'on dispose de sources lumineuses susceptibles d'être absorbées par les espèces gazeuses visées.

Mon travail s'est effectué sous la direction de Claude ALIBERT à l'IES, de Lionel WITTRANT, responsable R et D de la société Oldham et de Jérôme FANTINI, ingénieur Oldham spécialisé dans les capteurs infrarouges. L'objectif était le développement d'un démonstrateur d'analyse de gaz susceptible d'être placé sur une cheminée d'incinérateur de déchets industriels et permettant une mesure en temps réel de la concentration de diverses espèces diverses comme le CH_4 , CO , NH_3 , H_2O , etc....

Les normes européennes sont de plus en plus draconiennes sur les rejets dans l'atmosphère, il est indispensable aux industriels de disposer de moyens de mesures de faibles quantités gazeuses. Ainsi le "European Pollutants Release and Transfer Registry" (E-PRTR) a été créé par l'Union Européenne (decision 166/2006) pour réguler les émissions de polluants. Outre le développement d'un démonstrateur fonctionnant à pression atmosphérique et mesurant des traces de gaz dans l'air ambiant, il était nécessaire de bien caractériser les diodes lasers susceptibles d'être employées sur ce démonstrateur.

Ma thèse a abordé ces deux aspects, qui sont restés indissociables au cours de mon travail.

Les pré-requis exigibles des diodes lasers ont été établis. Il s'agit en premier lieu de la fiabilité et la stabilité. De plus, pour une application à l'analyse des gaz, une émission monomode, mono-fréquence et une accordabilité suffisante sont indispensables. Les paramètres à retenir sont les suivants :

- fonctionnement en régime continu,
- puissance optique de quelques mW pour des mesures optiques ou > 100 mW pour des mesures acoustiques,
- fonctionnement à température ambiante, voire au delà, régulation Peltier
- courant de seuil laser peu élevé (< 100 mA), tension de coude basse et faible résistance série pour diminuer la puissance perdue en chaleur,
- résistance thermique d'une centaine de K/W pour obtenir une variation de longueur d'onde suffisante avec une faible rampe de courant,
- émission mono-fréquence, sans saut de mode sur un intervalle spectral suffisant (1nm).

En 1999, les diodes lasers Fabry-Perot de l'IES présentent un bon compromis : leur longueur d'onde d'émission de 2 à 2,5 μm permet d'atteindre des fortes bandes d'absorption avec des diodes fonctionnant à température ambiante en régime continu et présentant une émission monomode sous certaines conditions. Deux types de diodes épitaxiées sur GaSb ont été testées durant mon travail de thèse : type II (GaInAsSb/GaSb) et type I (GaInAsSb/GaAlAsSb) [Joulié 03], [Vicet 00 Yarekha 00, Rouillard 01]. Les composants étaient fabriqués par Dimitri YAREKHA, Yves ROUILLARD et Alexei BARANOV.

J'ai mené les études classiques: P(I), V(I), spectres, qui sont indispensables et qui fournissent les informations qui permettent de faire une première sélection parmi les diodes

J'ai ensuite développé des méthodes de cartographie des diodes laser, qui donnent les points de fonctionnement (I, V) pour lesquels la diode sera monomode et/ou émettra une longueur d'onde absorbée par une espèce donnée. Ces méthodes se sont appuyées sur le développement de banc optiques expérimentaux : P(I) et V(I), spectromètre à réseau, banc de cartographies, pilotés par ordinateur et interfacés sous LabVIEW, qui sont toujours très régulièrement utilisés au laboratoire.

Je me suis également intéressée à l'accordabilité fine de ces composants, c'est à dire celle qui concerne les modes longitudinaux d'émission et sur laquelle se base la spectroscopie d'absorption par diodes lasers accordables.

L'étude de l'accordabilité a montré que dans le cas de nos lasers, le phénomène principal contrôlant cet effet est l'augmentation de la température de la zone active et ses variations jouant sur la valeur de l'indice optique de la zone active. Le paramètre quantifiant l'élévation de température en fonction du courant injecté est la résistance thermique R_{th} (comprise entre 60 et 100 K/W). Sur plusieurs diodes, son estimation a conduit à un modèle de calcul de l'accordabilité en fonction du courant. Le modèle est en très bon accord avec les résultats expérimentaux [Vicet 03, Astakhova 03]. Il permet en outre d'introduire des éléments de conception pour fabriquer des lasers spécifiques à l'analyse de gaz.

Pour développer un analyseur de gaz, j'ai conçu et mis au point de nombreux montages expérimentaux au cours de ma thèse. Leur réalisation nécessitait la prise en compte de nombreux paramètres : optique à employer, électronique de commande, électronique de détection, encombrement, interfaçage... Leur évolution a suivi le développement des diodes lasers du laboratoire, en particulier l'obtention de diodes lasers monomodes, qui a contribué de façon notable à la simplification du montage optique. La technique de détection employée est la détection par modulation de longueur d'onde (WMS= Wavelength Modulation Spectroscopy). Elle consiste à imposer une sur-modulation au courant injecté à la diode laser et à détecter au double de la fréquence de modulation (détection $2f$, à la 2^{ème} harmonique).

Mon dernier montage a permis d'atteindre les seuils de détection visés par la société Oldham (figures 4.4 et 4.5). Il fonctionne avec une diode de type II émettant vers $2,39 \mu\text{m}$. Sa sensibilité atteint 5 ppm.m en 0,5 s sur le méthane dans l'air ambiant [Vicet 02].

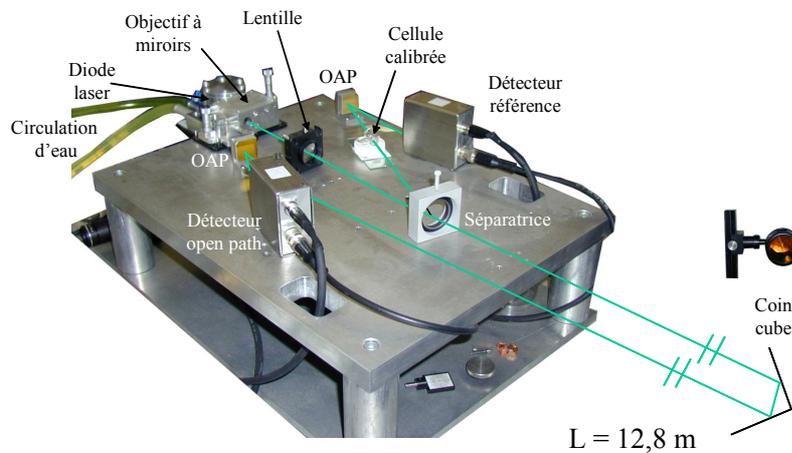


Figure 4.4. Démonstrateur d'analyse de gaz réalisé en fin de thèse : partie optique. (OAP = Off Axis Parabolic mirror)

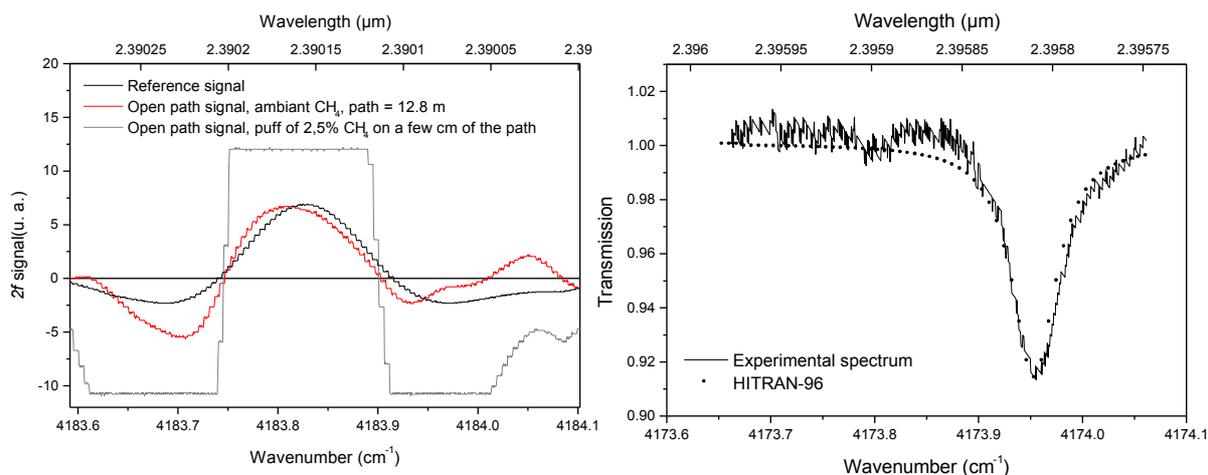


Figure 4.5. A gauche : Signal 2f-WMS donné par le méthane contenu dans l'air ambiant (1.8 ppmv). La cellule de référence de 10 mm est remplie de méthane pur à pression atmosphérique. A droite : Détection par absorption directe de HF, L=10cm, 760 torr, 57 ppmv.

Ce travail de thèse a démontré la faisabilité d'un analyseur de traces multigaz à diodes lasers accordables fonctionnant à température ambiante et basé sur des diodes lasers à base d'antimoniures.

Outre son implication dans un projet industriel, le travail que j'ai mené durant ma thèse s'est également inscrit dans un projet européen ESPRIT : AIR 21886 (III-V Antimony based strained-layer quantum structures for mid-InfraRed injection lasers), de mai 1998 à mai 2001.

La société Oldham, à l'issue de ma thèse, m'a proposé un contrat d'embauche. Après réflexion j'ai décidé de refuser cette offre intéressante pour m'impliquer dans la recherche et le développement de lasers et de systèmes d'analyse de gaz plus performants.

Les années qui ont suivi ma thèse m'ont permis de renforcer mes collaborations en détection de gaz et surtout d'élargir mes compétences sur les lasers développés au laboratoire.

Entre septembre 2001 et septembre 2004, j'ai enchainé trois contrats à durée déterminée successifs : un demi poste d'ATER (96 h ETD), un poste de vacataire de recherche (sans enseignement) et enfin un poste d'ATER complet (192 h ETD). J'ai été recrutée sur un poste de maître de conférences à l'UFR des Sciences de l'Université Montpellier 2 en septembre 2004.

Chapitre 5

--
Des lasers pour l'analyse des gaz
--

1. Introduction

Si ma thèse avait pour objectif premier la réalisation d'un analyseur de gaz basé sur l'emploi de diodes lasers élaborées à l'IES, son développement m'a semblé indissociable de l'étude des composants qui en sont au cœur. D'autant plus que les composants à puits quantiques que j'ai utilisé ne sont pas des lasers commerciaux mais des lasers dont le développement en laboratoire est permanent et fait l'objet de recherches ininterrompues depuis maintenant une vingtaine d'années.

En 2001, à la fin de ma thèse, sous l'impulsion d'Alexei BARANOV et Roland TEISSIER, une toute nouvelle thématique de recherche, ambitieuse et prometteuse et a émergé au laboratoire, dans laquelle j'ai souhaité m'inscrire : les lasers à cascade quantique à base d'antimoniures.

2. Diodes lasers à cascade quantique

Entre 2002 et 2004, j'ai eu la chance de participer aux premiers travaux sur les lasers à cascade quantique à base d'antimoniures.

Ces travaux se plaçaient dans le cadre d'un contrat avec le MOD, Ministère de la Défense de Grande Bretagne (2000-2002), intitulé « Room temperature High Power Mid-IR Lasers : Diode and Quantum Cascade Lasers on GaSb » et impliquant l'IES, THALES-LCR, l'Université de Sheffield.

Les lasers cascades sont des composants unipolaires basés sur les transitions d'un seul type de porteurs (intra-bandes ou inter sous-bandes) Ils sont nés sur InP (InAlAs/GaInAs/InP) dans les laboratoires Bell (USA) au milieu des années 90 [Faist 94]. Ensuite, des structures cascades ont été réalisées sur GaAs (GaAs/AlGaAs). Les structures à base d'antimoniures (InAs/AlSb sur InAs), offrent la possibilité d'avoir de grands offsets de bande de conduction (fort confinement des électrons) et permettent d'imaginer des lasers cascades basés sur des transitions électroniques émettant de 3 à plus de 20 μm . La gamme visée dans l'équipe est plutôt la gamme 3 à 5 μm : les lasers cascades à courte longueur d'onde.

D'un point de vue fabrication, ces composants font intervenir plusieurs centaines de couches très fines de matériaux, contrôlées à la demi-monocouche atomique près. Il va sans dire que la réalisation de tels composants nécessite une parfaite maîtrise des conditions de croissance (multiples interfaces).

Ces structures unipolaires présentent la particularité de nécessiter de forts champs électriques internes. Ceci conduit à des caractérisations électriques particulières, très différentes de celles de diodes à transitions inter-bandes. J'ai travaillé sur la caractérisation électrique et optique des premières structures épitaxiées au laboratoire. Les résultats fournis par ces mesures

ont permis de modifier le design pour améliorer les structures (injection des porteurs dans la zone active) et leurs performances (puissance et qualité spectrale de l'émission).

Un autre aspect délicat de ces composants est le guidage de la lumière. Pour obtenir un guide d'onde convenable, des couches d'InAs fortement dopées N sont employées de part et d'autre de la région active. Les couches dopées présentent en effet des paramètres optiques (indice de réfraction et absorption) différents des couches non dopées, ceci étant du à l'effet plasmon créé par la présence d'un gaz d'électrons. J'ai développé un programme (Matcad) de calcul des indices optiques et de l'absorption dans l'InAs et un programme de calcul de guide d'onde basé sur la méthode de l'indice effectif (Matlab). J'ai aussi utilisé le logiciel Comsol pour modéliser à deux dimensions ces guides d'ondes. Nous avons ainsi pu déterminer les meilleurs paramètres pour dessiner le guide d'onde le plus efficace pour ces structures. La mesure des pertes optiques était très importante sur ces composants, surtout à cette époque des prémices, où les premiers lasers ne fonctionnaient pas parfaitement et où les sources de pertes pouvaient être nombreuses.

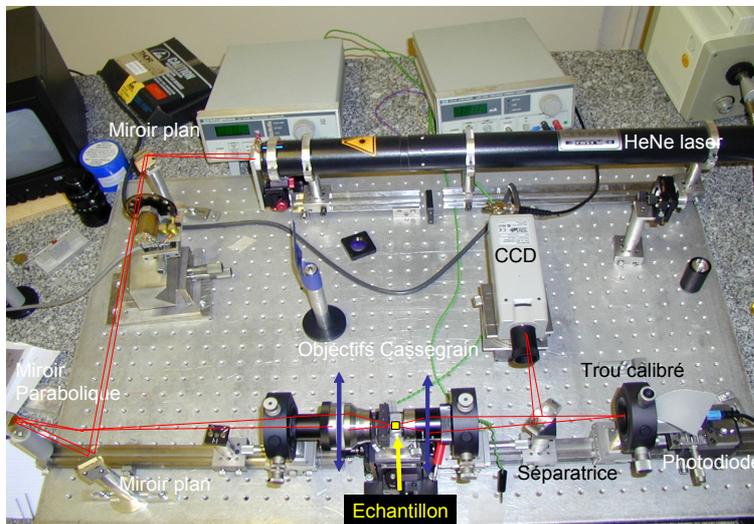


Figure 5.1. Banc optique, mesures de pertes dans les guides d'ondes. Le porte échantillon est en INVAR.

J'ai développé un banc de mesure de pertes optiques par interférométrie Fabry-Perot [Walker 85] (figure 5.1) [Revin 04], dont le rôle était de quantifier précisément les pertes dans les guides d'ondes de lasers à cascades quantiques. L'originalité de ce montage était l'utilisation d'un laser HeNe dont on pouvait choisir la couleur ($0.632 \mu\text{m}$, $1.15 \mu\text{m}$ ou $3.39 \mu\text{m}$) : il était astucieux de faire les alignements optiques en utilisant la raie à $0,632 \mu\text{m}$ puis de passer sur l'une des raies infrarouges pour faire les mesures de pertes. L'inconvénient de ce laser réside dans le fait qu'il n'est pas accordable. Les interférences Fabry-Pérot étaient générées en faisant varier de quelques degrés la température du guide d'onde positionné sur un élément Peltier et un support en INVAR pour éviter des problèmes supplémentaires de dilatation thermique. Des premiers résultats ont été obtenus à $1.15 \mu\text{m}$ et $3.39 \mu\text{m}$ sur des lasers GaAs/AlGaAs.

Le remplacement de ce laser par des lasers à semiconducteurs monofréquences accordables était très prometteur car il aurait permis d'évaluer les pertes des différents types de lasers fabriqués au laboratoire pour des longueurs d'ondes allant de $2,0 \mu\text{m}$ à $6,7 \mu\text{m}$. Malheureusement le laser HeNe après de nombreux dysfonctionnements a fini par ne plus fonctionner du tout et ce banc de mesure a été finalement abandonné, au profit de mesures plus classiques des pertes (type 1/L).

Les études des guides d'ondes plasmon pour les lasers à cascade quantique pour les lasers à cascade quantique conjuguées à l'amélioration des designs des structures (injecteurs, ajustement des résonances phonons, transitions avec ou sans mini-bandes...) et aux progrès réalisés en épitaxie de ces délicats composants ont porté leurs fruits. Un premier laser émettant vers $6.5 \mu\text{m}$ a d'abord été obtenu [Teissier 03] puis nous avons cherché à diminuer la longueur d'onde d'émission (figure 5.2), ceci impliquant une nouvelle étude des guides d'ondes en InAs dopé.

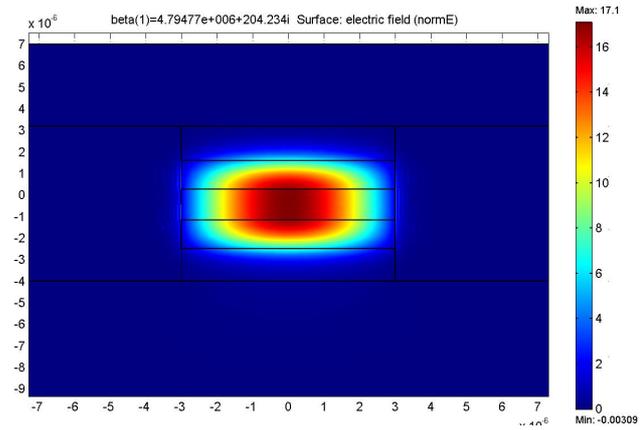


Figure 5.2. Mode TM guidé dans une structure à cascade quantique à ruban enterré, émettant à $4,5 \mu\text{m}$.
 $n_{\text{eff}} = 3.3576$, $\alpha = 4.2\text{cm}^{-1}$.

Nous avons obtenu le premier laser à cascade quantique InAs/AlSb émettant à température ambiante à $4,5 \mu\text{m}$ [Teissier 04] (figure 5.3). Les guides d'ondes plasmon pourraient en théorie être efficaces vers les plus courtes longueurs d'ondes, cependant, l'absorption interbande de l'InAs au dessus de $3,5 \mu\text{m}$ ne permettait pas de laser à courte longueur d'onde. Les guides d'ondes proposés par la suite furent des guides à base de super réseaux InAs/AlSb dont les énergies des mini-bandes interdites sont suffisamment grandes pour supprimer l'absorption interbande aux basses longueurs d'ondes.

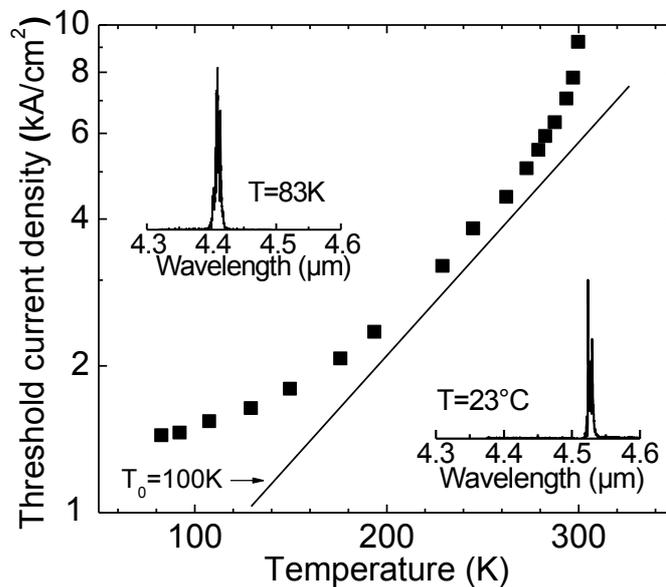


Figure 5.3. Détermination de la température caractéristique d'un laser à cascade quantique InAs/AlSb. Spectres d'émission en régime pulsé à 83K et 23°C [Teissier 04].

3. Premiers lasers DFB

Dès 2002 j'ai commencé à étudier de nouveaux lasers, épitaxiés au laboratoire mais dont le processus technologique était réalisé par la société allemande NANOPLUS dans le cadre du projet européen GLADIS auquel je participais en tant qu'experte en caractérisation fine des lasers et sur les applications en détection de gaz. Ces lasers étaient les premiers à contre réaction distribuée (DFB = Distributed FeedBack) réalisés sur des structures de l'IES.

Il me semblait en effet très important de disposer de lasers mono-fréquences émettant dans les gammes spectrales des antimoniures. Le caractère multimode des lasers, on l'a vu, s'il n'interdit pas l'utilisation des composants en TDLAS, rend la technique beaucoup moins sensible qu'avec des lasers monofréquences.

Les propriétés d'accordabilité, essentiellement dues aux effets thermiques déjà évoqués produits dans les composants sous injection, m'ont conduit à retravailler sur les résistances thermiques et les effets thermiques temporels. Les confrontations des résultats expérimentaux aux simulations par éléments finis (modélisation Comsol) sont très bonnes (figure 5.4). On a ainsi montré que la thermalisation des lasers s'effectuait en plus de 0,5 ms pour des lasers up et en 0,1 ms pour des lasers down (figures 5.4 et 5.5). Ces paramètres sont à prendre en compte dans le cas de techniques de spectroscopie par modulation car l'accordabilité sera différente en fonction des fréquences de modulation employées.

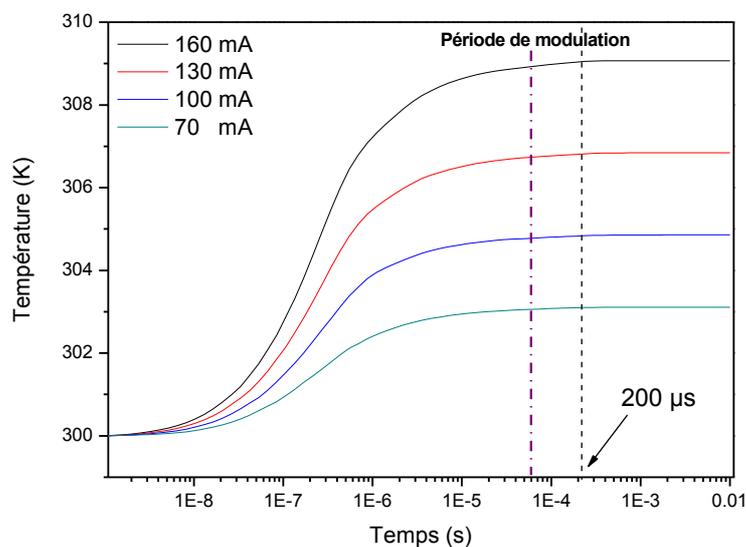


Figure 5.4. Estimation du temps de stabilisation thermique d'un laser DFB pour trois courants différents. Ce temps est à prendre en compte dans le cas de spectroscopies par modulation.

Les études sur l'accordabilité de ces lasers ont montré qu'il était possible de scanner sur plus de 7 nm en continu [Salhi 06] (figure 5.6), ce qui les rendait particulièrement bien adaptés à détection des gaz.

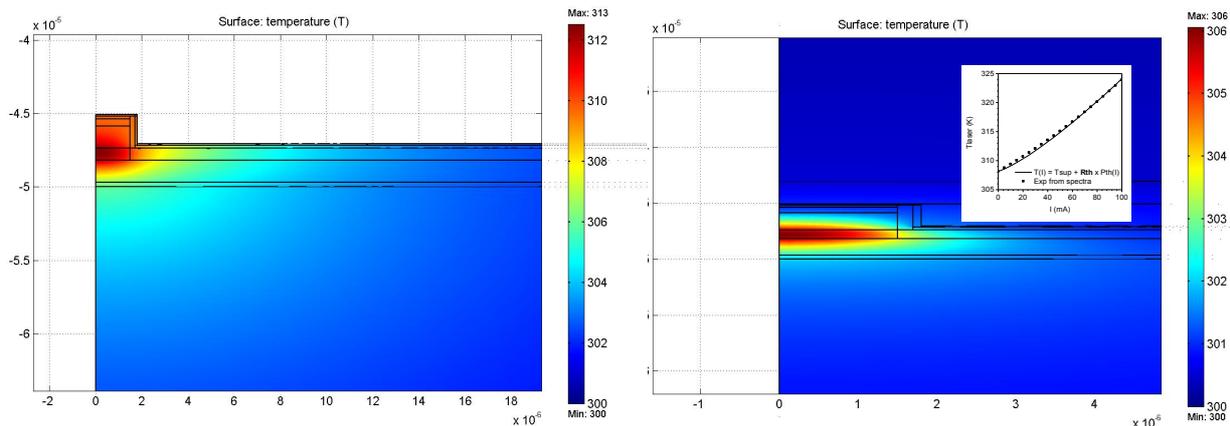


Figure 5.5. Comparaison thermique d'un laser DFB monté up (à gauche) et down (à droite). Pour une même densité de puissance injectée, l'échauffement est doublé pour un montage up. La détermination de la résistance thermique est montrée en insert à droite.

Dans ce cadre, j'ai pris la responsabilité d'un contrat de collaboration avec la société ACTARIS pour les tests des lasers DFB réalisés et leur sélection en vue de les intégrer dans le « compteur calorifique » développé par la société. Ce contrat comprenait l'encadrement d'un stagiaire de DESS, David BARAT, de mars 2004 à septembre 2004. David BARAT allait ensuite devenir mon premier doctorant.

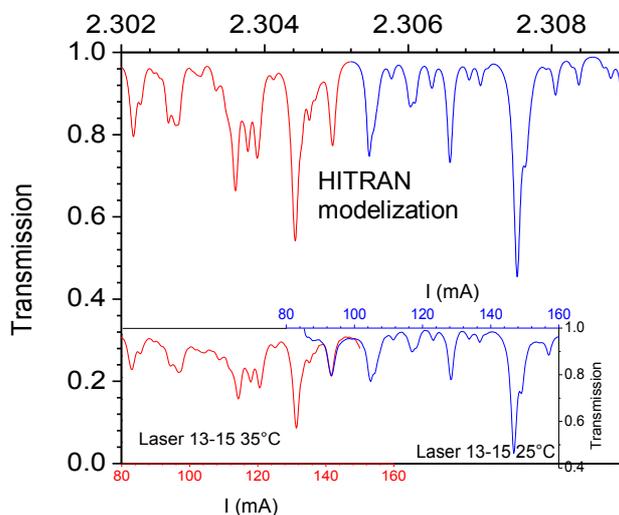


Figure 5.6. En haut : modélisation de la transmission, logiciel HITRAN PC, base de données HITRAN. En bas : Transmission directe d'un laser DFB à travers une cellule de référence contenant 100% de CH_4 à pression atmosphérique. En jouant à la fois sur la température et le courant, on peut scanner continuellement 7 nm du spectre d'absorption. [Salhi 06]

4. Diodes laser mono-fréquences

4.1. Lasers DFB à couplage complexe

Nous avons montré précédemment l'importance du caractère mono-fréquence accordable des lasers en termes de détection des gaz. S'il m'a été possible de faire des mesures convenables avec des lasers antimoniures à simple cavité Fabry-Perot, je me suis vite rendu compte du caractère limitatif du comportement multimode des composants.

Nous avons donc décidé d'étudier la faisabilité de lasers monofréquences à l'IES. C'est en 2004 que David Barat a commencé sa thèse sur les lasers DFB, en collaboration avec le LPN. C'est le premier doctorant que j'ai co-encadré, à 80%.

Notre objectif a été de réaliser les premiers lasers DFB à base d'antimoniures émettant au delà de $2,3 \mu\text{m}$. L'IES est équipé d'un masqueur électronique (JEOL 6460 RAITH ELPHY QUANTUM) dont on souhaitait évaluer les performances pour éventuellement développer un procédé technologique DFB complet au laboratoire.

David BARAT a tout d'abord travaillé au LPN dans le cadre d'un projet RTB (Recherche Technologique de Base) avec la centrale de Technologie en collaboration avec A. Ramdane et A. Martinez. Il a ainsi pu se former sur les bâtis de gravure sèche (RIE Reactive Ion Etching et ICP Inductively Coupled Processing) et sur le masqueur électronique de ce laboratoire.

Les lasers réalisés étaient des lasers DFB à couplage latéral complexe. La structure de base de ces lasers est un ruban gravé de $4-5 \mu\text{m}$ de large de part et d'autre duquel est déposé un réseau métallique pour former un laser DFB à couplage latéral (LC-DFB).

Contrairement aux premiers DFB mis au point sur InP dans la filière Télécom, dans lesquels la corrugation de l'indice optique est réalisée dans le ruban laser par une variation de l'indice des semiconducteurs au dessus de la zone active, le laser DFB à couplage latéral (LC-DFB) ne voit pas de variation de l'indice optique sur le ruban laser, mais de part et d'autre du ruban (figure 5.7).

L'intérêt majeur de ce design est qu'il peut se faire sans reprise d'épitaxie, ce qui est très intéressant dans un travail sur les antimoniures. En effet, les problèmes d'oxydation peuvent être considérables sur ces matériaux et en particulier dans le cas de fortes concentrations en aluminium. Une reprise d'épitaxie est alors difficile à envisager.

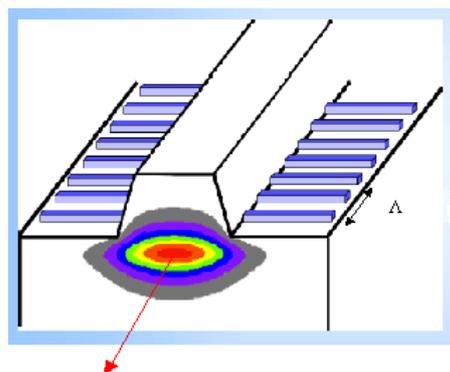


Figure 5.7: Structure d'un laser LC-DFB, Λ est le pas du réseau.

Le couplage de la lumière se fait sur la partie évanescente du mode optique guidé : ce sont les « ailes » du mode qui voient la modulation. L'essentiel de la lumière étant par construction confinée sous le ruban laser, il est nécessaire, pour avoir un couplage suffisant avec le réseau, de générer un couplage fort. C'est la raison pour laquelle on utilise un couplage par les pertes, en déposant un réseau métallique. Ce dernier peut générer de fortes pertes, il est alors indispensable

de modéliser et de contrôler les paramètres géométriques de son dépôt pour ne pas trop dégrader les performances intrinsèques du laser. Le contrôle de ces paramètres passe par une modélisation de la profondeur de gravure et de la largeur du ruban laser pour favoriser un guidage monomode transverse et latéral de la lumière. Nous avons effectué ces modélisations sous Comsol, et les paramètres suivants ont été définis : largeur de ruban 5 μm et profondeur de gravure telle qu'on laisse environ 100 nm de cladding supérieur sur la zone active pour une émission à 2.3 μm .

Un laser DFB, pour ne présenter qu'un seul mode laser, doit avoir une modulation de l'indice déphasée d'une couche $\lambda/4$ (placée en général au centre du guide d'onde) qui a pour effet de faire apparaître un seul mode stationnaire longitudinal à la longueur d'onde exacte de Bragg et non pas deux de part et d'autre de cette longueur d'onde (l'un des deux est annihilé par des interférences destructives).

C'est vrai pour le cas des lasers DFB à couplage par l'indice où les deux demi-périodes du réseau DFB ont la même valeur (faible) de pertes et un indice optique différent. Dans le cas des lasers à couplage par les pertes, on peut s'affranchir de cette couche $\lambda/4$ car seul un mode pourra laser, lorsque que le second, positionné sous les traits de métal, sera complètement atténué par la forte valeur de pertes de la demi-période.

C'est donc vers une structure assez simple que nous nous sommes orientés, avec un ruban laser, une couche d'isolant Si_3N_4 de part et d'autre du ruban, puis le dépôt d'un réseau de chrome affleurant le bord du ruban. Une planarisation est ensuite réalisée avec du BCB (Benzocyclobutane) pour réduire le relief du ruban et en fin de process une couche de contact titane/or est déposée.

Le détail du process technologique, part très importante de la thèse de David BARAT, ne sera pas repris ici. On se référera pour plus d'information à son manuscrit [Barat 07].

Dans le cas de lasers LC-DFB, le couplage est complexe. Il résulte à la fois d'un couplage par l'indice puisqu'une variation de l'indice effectif vu par l'onde qui se propage sera provoquée par la présence du chrome en surface, mais il existe également un couplage par les pertes puisque le chrome, très absorbant, provoque périodiquement de fortes pertes pour le mode correspondant à la longueur d'onde de Bragg. L'estimation du coefficient de couplage est basée sur l'équation suivante :

$$\kappa = \frac{\pi\Delta n}{\lambda} + \frac{1}{2}j\Delta\alpha$$

où Δn est le contraste d'indice, $\Delta\alpha$ le contraste de pertes à la longueur d'onde de travail λ [Kogelnik 72].

Nous avons réalisé les premiers lasers DFB à couplage par les pertes émettant à 2,6 μm [Barat 07, Barat 08]. Les plaques étaient épitaxiées à l'IES par Yves ROUILLARD, Guilhem BOISSIER et Julie ANGELLIER.

Le couplage a été obtenu par un réseau de chrome de période 395 nm déposé de part et d'autre d'un ruban de 5 μm de large. Le rapport cyclique choisi était de 15 %, valeur optimale [Cao 92] pour assurer un couplage suffisant sans trop dégrader les performances du laser (figure 5.8). Les calculs faits sous COMSOL nous ont permis, compte tenu de la géométrie des composants, d'estimer le coefficient de couplage à environ 15 cm^{-1} pour ces composants à couplage latéral dans les conditions décrites, valeur assez typique de coefficients obtenus sur des lasers DFB de ce type.

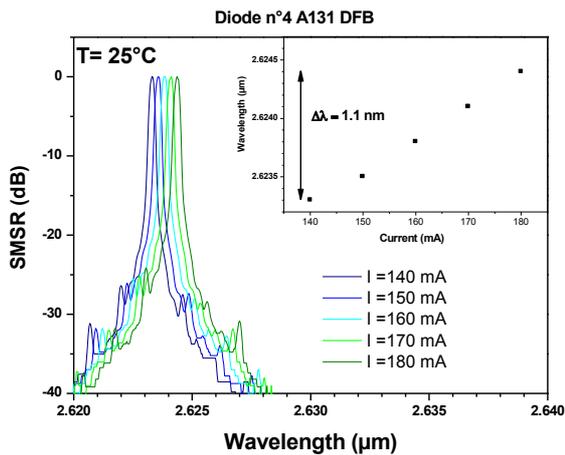
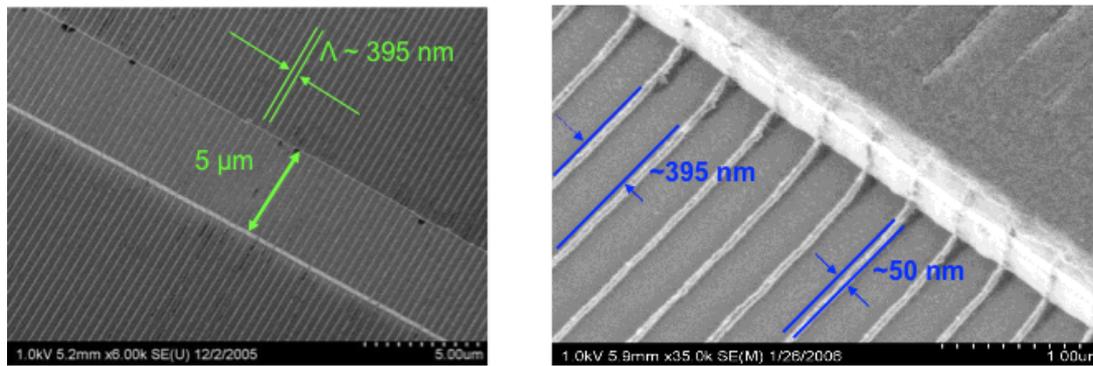


Figure 5.8. En haut : images au microscope électronique à balayage d'un ruban laser et du réseau DFB réalisé. Le pas est de 395 nm. En bas : spectres d'émission et décalage en longueur d'onde obtenu sur un laser émettant au delà de 2.6 μm.

Un SMSR supérieur à 25 dB a été obtenu pour des lasers fonctionnant en régime continu, à température ambiante. Ces lasers présentaient des courants de seuil un peu hauts (50 mA) et des T_0 un peu bas, laissant supposer que l'accord entre le réseau DFB et le maximum de gain des structures n'était pas optimisé.

Le développement technologique a été mené par David BARAT sous ma direction. Pendant cette période, je me suis consacrée aux calculs à 2D de modes guidés pour la détermination des paramètres de gravure optimaux et des indices effectifs. J'ai également réalisé les premières modélisation thermiques des composants fabriqués et j'ai mis au point une technique expérimentale pour déterminer la résistance thermique. J'ai enfin contribué à la caractérisation des composants développés et j'ai montré la faisabilité d'un démonstrateur d'analyse de gaz avec ces composants.

Bilan des publications

Les travaux accomplis durant ces études ont donné lieu à 3 publications dans des revues à comité de lecture, 2 oraux dans des conférences à comité de lecture, 5 communications orales dans des conférences internationales, 5 posters dans des conférences internationales, et 2 posters dans des conférences nationales.

4.2. Laser DFB à couplage par l'indice

Depuis Décembre 2011 et l'acceptation par l'ANR du projet NexCILAS, nous travaillons à nouveau sur les lasers DFB. Conscients des limites technologiques liées au masqueur électronique de l'IES, nous nous sommes orientés vers une insolation holographique pour réaliser les réseaux DFB de manière autonome à l'IES. Le concept développé par l'équipe 'Lasers

à cascade quantique' utilise une figure d'interférences générée sur la plaque laser épitaxiée grâce à un laser UV [Cathabard 09] qui vient insoler une résine photosensible.

Les premiers essais ont permis de mettre au point en 2009 des lasers DFB à cascade quantique avec un réseau métallique (Or) du premier ordre déposé sur le ruban laser, pour des lasers émettant vers 3.5 μm , basés sur le système de matériaux InAs/AlSb. Notre objectif est de transposer ce procédé sur les lasers à puits quantiques, basés sur le système GaInAsSb/AlGaAsSb/GaSb, pour des émissions de 2.3 μm à 3.5 μm .

Le procédé technologique mis au point sur la filière des lasers à cascade quantiques est basé sur l'utilisation d'une gravure sèche ICP et de la définition du réseau DFB sur le ruban laser. Cette technique est difficile à envisager avec les lasers à puits quantiques car les matériaux sont très différents et la gravure sèche n'est pas envisageable dans les mêmes conditions. Nous nous sommes alors orientés vers un design différent, basé sur la réalisation d'un ruban « à ailettes » [Kim 09]. La modulation de l'indice est obtenue en gravant un peigne au bord du ruban laser, pour moduler périodiquement l'indice effectif associé au mode guidé dans la section du guide d'onde.

Ce design nécessite une gravure humide, bien maîtrisée au laboratoire sur des quaternaires AlGaAsSb, mais difficilement compatible avec le pas d'un réseau du premier ordre (motifs trop petits). C'est la raison pour laquelle nous avons décidé d'adapter le montage holographique pour générer des interférences correspondant à des ordres supérieurs (4), de façon à avoir des motifs plus larges (micrométriques), compatibles avec la gravure humide.

Un autre design pourrait faire appel à une reprise d'épitaxie, avec un réseau gravé sur la zone active ce qui serait là aussi une première dans le domaine. Nous étudions les paramètres optimaux par des simulations sous COMSOL.

Quentin GAIMARD a été recruté en thèse sur le projet ANR pour atteindre cet objectif. Il lui faudra ensuite intégrer ses composants dans un système de détection de gaz par spectroscopie QEPAS (Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy), qui sera détaillé plus loin.

Les premiers travaux menés sur ce sujet, démarré en décembre 2011, portent sur la définition du guide d'onde optimal pour ces lasers, à partir de modélisations sous Comsol et Lumérical. Les dimensions (périodes, rapport cyclique, profondeurs de gravure) ayant été définies, les premiers essais technologiques sont en cours pour mettre au point la réalisation du réseau de Bragg par holographie et la gravure sur les matériaux GaSb. L'objectif est ambitieux puisque le process technologique DFB doit être mis au point assez rapidement pour que les lasers soient mis en œuvre dans les dispositifs de mesure.

Quentin GAIMARD a été formé à la technologie par Pierre GRECH, ingénieur d'Etude spécialisé au laboratoire dans le process des diodes lasers à puits quantiques. Je l'ai formé aux outils de modélisation et nous exploitons ensemble ses premiers composants. Je l'ai aussi formé sur les caractérisations des lasers qu'il réalise.

J'ai travaillé sur l'adaptation du montage interférométrique pour l'obtention de franges plus larges: design optique/mécanique et mise au point.

Je travaille actuellement sur le calcul des fonctions de transferts des lasers DFB par la méthode des matrices T (Transmission) qui permet d'avoir une représentation simple et efficace des modes transmis susceptibles de laser.

4.3. Lasers à cristaux photoniques

Les lasers DFB développés au laboratoire sont assez novateurs, surtout dans la famille de matériaux qui nous intéresse. J'ai tout de même eu envie d'étudier d'autres composants potentiellement monofréquences, utilisant des concepts nouveaux encore peu ou pas explorés sur GaSb.

Depuis mon DEA, j'ai conservé avec le LAAS de très bons rapports et la conviction de que nous serions amenés à nous recroiser dans le monde des lasers à semiconducteurs. Leur expertise depuis le début des années 2000 s'est largement développée dans le domaine des composants à cristaux photoniques et nous avons pensé en 2007 employer ce concept sur les antimoniures ce qui était tout à fait nouveau à l'époque. J'ai donc soumis, avec le LAAS-CNRS, le projet ANR Blanc CRISPI (Lasers à Cristaux Photoniques pour Spectroscopie Infrarouge) lors de l'appel de 2007. Accepté, ce projet de 3 ans a pu démarrer en novembre 2007 sous ma propre coordination.

Souad MOUMDJI, doctorante que je co-encadrais a travaillé sur ce sujet à partir de janvier 2008. Elle a passé 18 mois au LAAS-CNRS pour développer le process technologique, puis 18 mois dans l'équipe Nanomir de l'IES pour étudier et caractériser les composants.

L'objectif était de réaliser des lasers largement accordables en longueur d'onde pour la spectroscopie d'absorption, en utilisant le concept des cavités couplées. Ces lasers devaient être basés sur des zones actives à base de puits quantiques InGaAsSb/AlGaAsSb classiques fabriquées à l'IES par MBE pour une émission à 2.3, puis 2.6, puis au delà de 3 μm .

Le concept des cavités couplées a été introduit dans les années 80. Un laser à cavités couplées est constitué d'au moins deux cavités optiques séparées par un gap d'air obtenu par clivage. Les cavités doivent être suffisamment proches pour permettre le couplage du mode optique entre elles : quelques μm maximum. L'interaction et le couplage entre les différents modes des cavités permettent l'ajustement par effet vernier de l'émission sur un seul mode et un rapport de suppression des modes secondaires élevé (figure 5.9), atteignant 20 à 35 dB [Coldren 81, Coldren 84, Tsang 83].

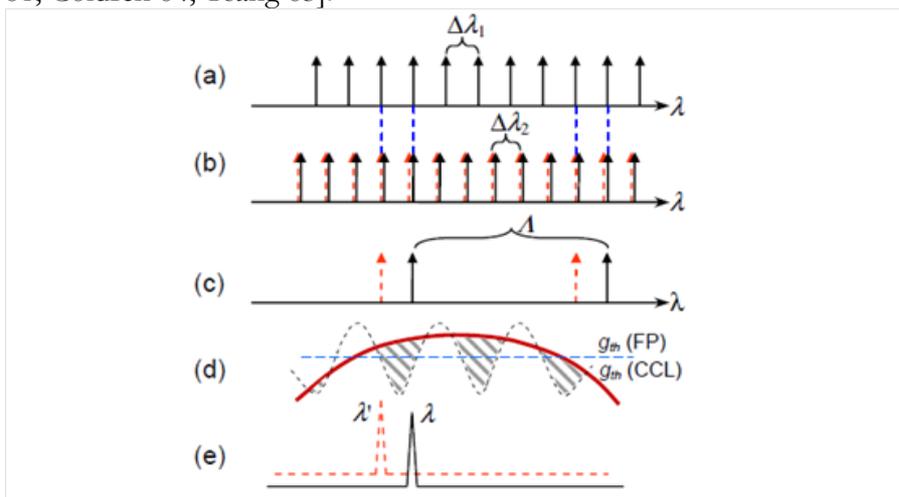


Figure 5.9 : Schémas représentant le mécanisme de la sélection modale ainsi que celui de l'accordabilité en longueur d'onde dans un laser à cavités couplées. a) Modes possibles de la cavité 1, b) Modes possibles de la cavité 2, c) Coïncidences des modes des cavités couplées, d) Profil du gain en rouge et e) Spectre d'émission du laser à cavités couplées [Cameron 82]

Si l'on prend l'exemple d'un laser à deux cavités couplées, on peut distinguer deux configurations : active-passive, où seule l'une des deux cavités est pompée au dessus du seuil et où l'autre, rendue transparente, joue le rôle de filtre fréquentiel éventuellement accordable avec un faible courant électrique, et la configuration active-active, où les deux cavités sont pompées de manière indépendante.

Dans les deux cas, pour séparer les cavités, il est plus simple de partir d'une cavité longue, soit de la cliver, ou de la graver profondément. L'opération de clivage est délicate car elle engendre une instabilité mécanique du composant qui peut provoquer un désalignement des cavités, rendant le fonctionnement difficile à optimiser.

Le principal avantage de ces composants est leur grande accordabilité théorique. Le mode de fonctionnement le plus intéressant est je pense le mode active-passive, en injectant toutefois un courant faible dans la cavité passive pour la rendre transparente. Chaque cavité présente un peigne de modes propres. Une coïncidence de modes est possible, de manière quasi-périodique, comme le montre la figure 5.9. Le mode qui lase est celui qui se trouve le plus proche du maximum de la courbe de gain de la cavité pompée au dessus du seuil. On obtient ainsi une accordabilité fine sur ce mode qu'il est possible de décaler sur quelques nm en jouant sur le courant laser. Cependant, en changeant le courant dans la cavité passive, on décale son peigne de modes et on peut sélectionner un autre mode longitudinal qui lasera à son tour. Ainsi, potentiellement, on peut se déplacer sur toute la courbe de gain du laser, et obtenir sur nos composants une large accordabilité par sauts de l'ordre de 60 à 70 nm.

Tout ceci suppose l'existence de deux cavités, indépendantes d'un point de vue électrique et parfaitement alignées.

L'originalité du projet ANR CRISPI a été de proposer un nouveau concept, dans lequel l'espace intra-cavité était formé non pas par un gap d'air résultant d'un clivage, ni d'une gravure profonde du ruban, mais par un miroir à cristaux photoniques (CP). L'idée s'est inspirée d'une proposition de Happ [Happ 01] qu'on a fait évoluer pour améliorer le couplage entre les deux cavités, selon le design représenté figure 5.10.

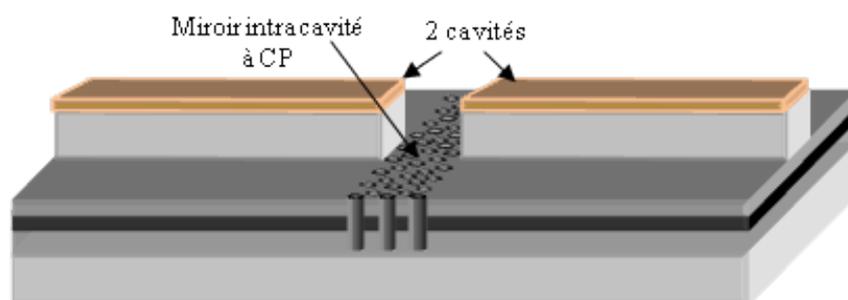


Figure 5.10 : Représentation schématique des cavités couplées par des cristaux photoniques avec le ridge interrompu et les CPs traversant. La zone active (guide d'onde) est représentée en noir et les couches de confinement optique en gris foncé. Le substrat et la couche de contact de GaSb sont représentés en gris clair.

L'intérêt de cette structure est triple :

- on s'affranchit d'un clivage : l'alignement optique entre les deux cavités est conservé
- on s'affranchit d'une gravure profonde qui serait nécessaire pour remplacer le clivage et de la qualité de laquelle dépendent fortement les propriétés des miroirs en résultant
- on dispose d'un contrôle précis de la réflectivité résultante des miroirs à CP réalisés

Ce projet, que je coordonnais, entre l'IES et le LAAS, a été mené grâce à une forte collaboration avec le LAAS-CNRS pour la partie technologie. Les plaques épitaxiales étaient fabriquées par MBE à l'IES et processées au LAAS, pour ensuite être caractérisées à l'IES. De nombreux échanges entre les deux équipes ont ainsi été nécessaires et ont fait le ciment de ce projet qui s'est vu grâce à cela couronné de succès.

Nous avons bénéficié de l'expertise de l'IES en matière de MBE ce qui nous a permis de concentrer l'essentiel des forces sur la technologie et les modélisations en début de projet. En début de projet, Souad MOUMDJI travaillait au LAAS pour mettre au point le process de gravure profonde nécessaire à la mise au point des miroirs à CP. Elle a fourni, grâce à l'équipe de la salle blanche du LAAS-CNRS (centrale technologique du premier cercle), les bases des premières réalisations de CP sur antimoniures, et de manière plus générale, elle (aidée de Sophie BONNEFONT CR CNRS et de Olivier GAUTHIER-LAFAYE, CR CNRS) a mis au point le process complet permettant la réalisation des composants voulus.

Là encore, je ne détaillerai pas le process mis au point, on se référera à la thèse de Souad MOUMDJI pour en trouver tous les raffinements. Je me contenterai de dire que le premier travail a été de mettre au point la gravure profonde des CP à fort rapport d'aspect. Cette gravure s'est faite au prix d'un procédé de lithographie électronique puis d'une gravure sèche ICP multi-étapes, compte tenu de la grande profondeur visée ($>1.3 \mu\text{m}$), en utilisant un masque intermédiaire de silice (SiO_2) pour supporter ces étapes de gravure successives. Puis, cette gravure mise au point, elle a été insérée dans un process plus classique de gravure de ruban laser par lithographie optique suivie d'une gravure sèche par ICP chlorée, dans l'ordre suivant : gravure du ruban, gravure des CP, isolation électrique des cavités, métallisations (figure 5.11).

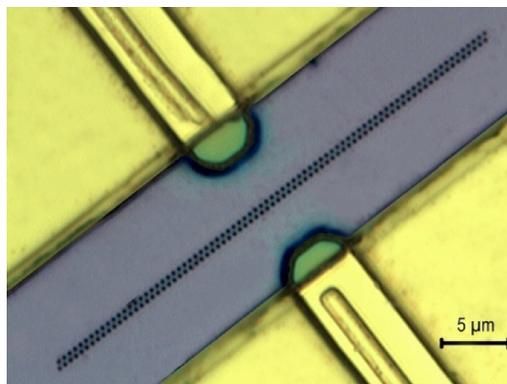


Figure 5.11. Photo au microscope optique (x150) de l'intervalle inter-cavité, séparant les deux rubans laser par une double rangée de cristaux photoniques.

Les différents alignements (optiques et électroniques) ont été optimisés par un procédé de « mix and match » utilisant des marques d'alignements reconnues par les différents appareils. Compte tenu de leurs propriétés, les lasers ont été montés sur de nouvelles embases développées spécialement dans le cadre du projet CRISPI.

Pour ma part, j'ai d'abord étudié les cristaux photoniques avec le logiciel MPB (MIT) pour contribuer à la définition du réseau employé (un réseau hexagonal de période 600 nm avec un facteur de remplissage de 30%, donnant un diamètre de trous de 350 nm, figure 5.12).

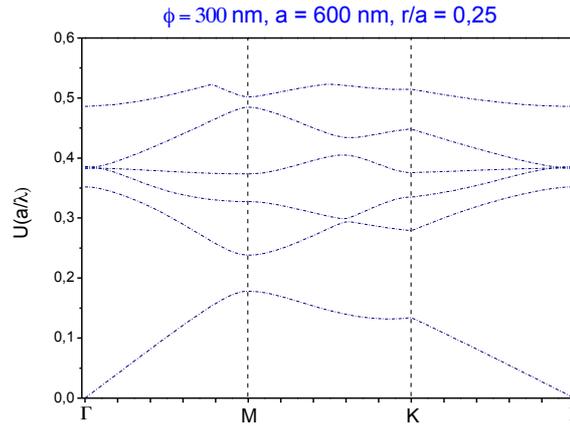


Figure 5.12. Diagramme de bandes du cristal photonique hexagonal employé dans les lasers CRISPI, pour un rapport rayon des trous sur période du cristal (r/a) de 0,25 qui correspond à un facteur de remplissage en air de 23%.

On observe dans ce diagramme une bande interdite photonique pour a/λ compris entre 0,18 et 0,24 au point M et compris entre 0,13 et 0,28 au point K. Ceci correspond, pour des longueurs d'onde d'intérêt situées entre 2,5 et 3,4 μm , à des diamètres dans la gamme des 500 à 720 nm pour être au centre du gap.

J'ai ensuite, avec Souad, défini les paramètres idéaux de gravure du ruban laser ainsi que sa largeur, en reprenant en partie les calculs réalisés lors de la thèse de David BARAT et un calcul de matrices de transfert que j'ai écrit sous Matlab.

Nous avons acquis, pendant cette période au laboratoire, un logiciel de calcul FDTD dédié aux applications électromagnétiques : FDTD Solutions, de LUMERICAL. Cet outil très performant permet de simuler de nombreux cas qui intéressent nos domaines : guides d'ondes optiques, cristaux photoniques, miroirs de Bragg, plasmonique, etc...

J'ai préparé les premiers modèles dédiés aux composants CRISPI, pour déterminer entre autres :

- le nombre optimal de rangées de trous de CP, leur orientation
- le couplage entre les deux cavités

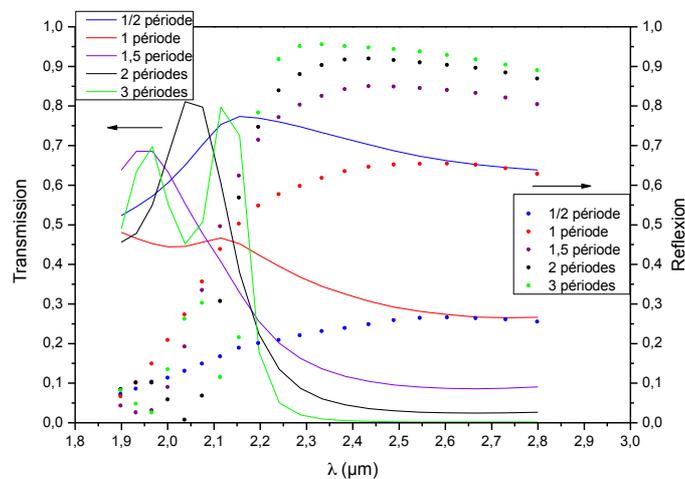


Figure 5.13. Simulations par FDTD (Lumerical) de la transmission et de la réflectivité d'un miroir à cristaux photoniques hexagonal de pas 600 nm, de diamètre 350 nm, en fonction du nombre de rangées de trous. 1 période = 2 rangées de trous.

Souad MOUMDJI, lors de sa deuxième partie de thèse à l'IES, a complété ces modèles, pour aboutir aux paramètres optimaux du design des composants finaux émettant vers $2.3 \mu\text{m}$ (figure 5.13): deux cavités distantes de $10 \mu\text{m}$, séparées par deux rangées de CP gravés profondément (au delà des ailes évanescentes du mode optique guidé, soit plus d'un μm après avoir traversé la zone active), rubans de $5 \mu\text{m}$ de large.



Figure 5.14. Embase spécifique pour le montage des diodes lasers CRISPI : deux céramiques sont nécessaires pour les deux reports de contacts des 2 cavités. L'émission peut être mesurée par les deux facettes émettrices.

Nous avons ensemble mis au point le montage spécifique des lasers CRISPI (figure 5.14) (embase et alimentations) pour pouvoir piloter indépendamment les deux cavités et mesurer la puissance émise par chaque facette. La caractérisation de composants a été faite sur les bancs de mesure que j'ai développé depuis mon arrivée au laboratoire.

Les résultats obtenus sont très satisfaisants (figure 5.15). Nous avons ainsi réalisé les premiers lasers à C²-CP (Cavités couplées à cristaux photoniques) sur GaSb, fonctionnant en régime continu à température ambiante [Moumdji 09].

Les performances obtenues sont bonnes mais l'accordabilité totale résultante n'est pas aussi large qu'on aurait pu l'espérer, pour deux raisons :

- le premier run ayant donné des lasers était basé sur un premier design où les CP ne traversaient pas le ruban laser, résultant en une isolation optique faible entre les deux cavités
- le second run était basé sur le design à CP traversant le ruban, mais un problème survenu sur le cladding supérieur en cours de process a provoqué une mauvaise isolation électrique entre les deux cavités, résultant en une fuite de courant qui perturbait le fonctionnement.

La caractérisation des composants nous a amené à comprendre un peu mieux le fonctionnement des lasers à cavités couplées. Bien que les lasers CRISPI testés ne montrent pas tout à fait un fonctionnement idéal, on l'a vu, nous avons pu en discerner les grandes tendances, notamment grâce à un programme de calcul de transmission des structures réalisées par la méthode des matrices T que j'ai écrit sous Matlab.

Il reste une dernière plaque processée qui donne de très bons résultats. Elle est en cours de montage et de caractérisation. Cette plaque doit présenter une meilleure isolation électrique entre les deux cavités, par conséquent les effets de cavités couplées doivent être plus proches de ce que l'on attend théoriquement. Je vais caractériser ces composants dans les mois qui viennent.

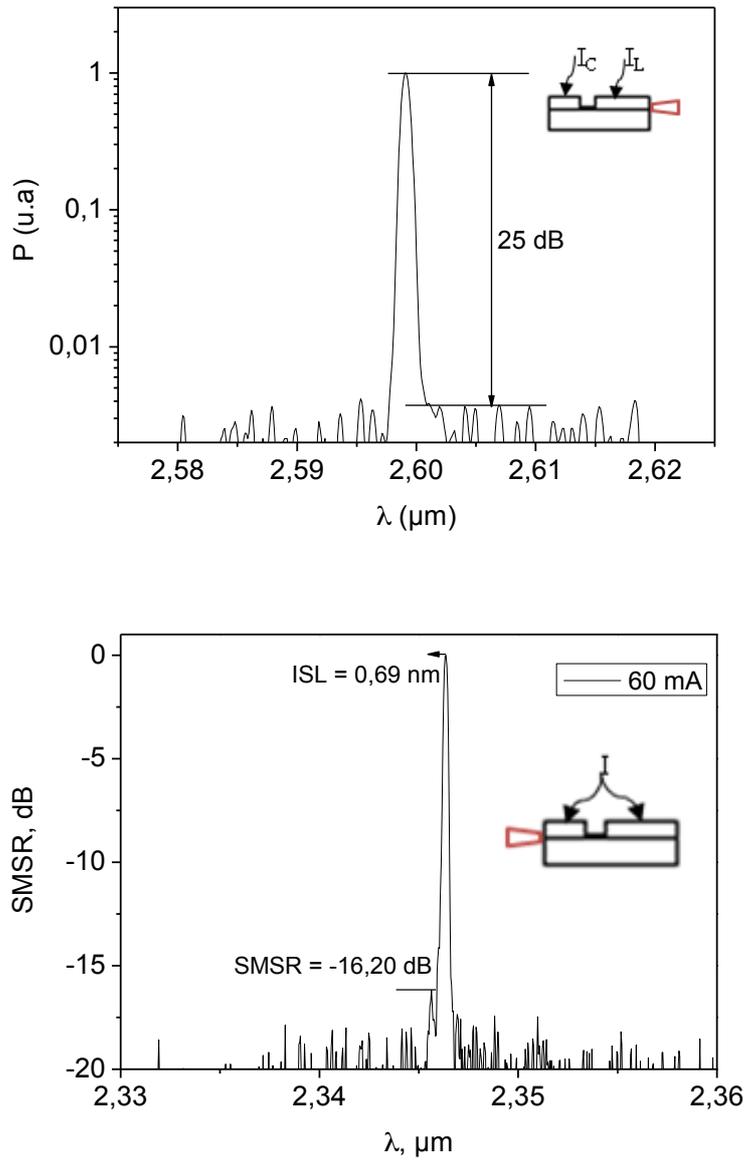


Figure 5.15. En haut : spectre obtenu pour $I_C = 80 \text{ mA}$ et $I_L = 25 \text{ mA}$ en continu, à température ambiante. $\lambda = 2,6 \mu\text{m}$. (Premiers lasers CRSIPI, miroir à CP non traversant.

En bas : Spectre obtenu en injectant un courant constant qui se répartit dans les deux cavités. On a montré que l'émission était strictement la même par l'une ou l'autre des facettes. 2^{ème} run, lasers à CP traversants.

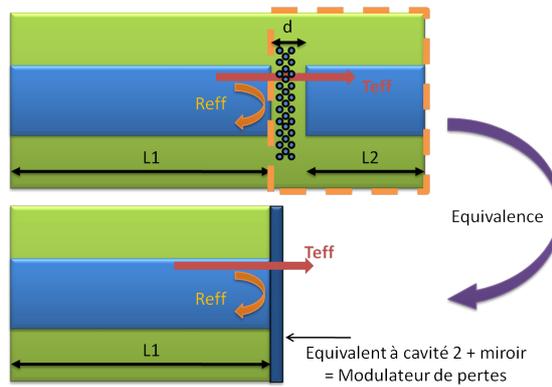


Figure 5.16 : Représentation schématique des cavités couplées composées de deux cavités lasers (1 & 2) de longueurs différentes ($L1$ & $L2$) séparées d'une distance D où se trouve le cristal photonique. En dessous, on a une simplification du schéma du dessus avec l'ensemble (cavité 2 + miroir) considéré comme modulateur. $Reff$ est la réflectivité effective vue par la cavité 1 et $Teff$ la transmission effective de la cavité 1 vers la cavité 2.

Nous avons déjà dit qu'une seule cavité devait laser, l'autre, pompée au dessus de son seuil de transparence, servant de filtre fréquentiel ajustable (figure 5.16). Les longueurs relatives des cavités sont importantes. Considérons que la cavité laser est la plus longue, la cavité courte modulant la réflectivité de la première. Il en résulte une émission laser filtrée par la cavité courte qui impose sa période, comme on peut très bien le voir sur la figure 5.17. Dans ce cas la cavité courte est pompée à une faible valeur et c'est la cavité longue qui lase. La périodicité des modes longitudinaux est celle de la cavité courte. En théorie, la sélection modale est meilleure pour une cavité courte de grande finesse, mais cela se traduit potentiellement par des sauts de modes plus importants. Nous pensons qu'une cavité courte de $500 \mu\text{m}$ pour une longue de $1100 \mu\text{m}$ représentent un bon compromis, pour obtenir une accordabilité fine de l'ordre du nm avec une bonne sélectivité spectrale et une accordabilité par saut de 4 à 5 nm par mode.

Un moyen simple d'augmenter l'accordabilité fine est de jouer très légèrement sur les courants injectés dans les deux cavités pour déplacer simultanément les deux peignes de modes. Cette étude est à mener avec les composants qui seront caractérisés dans les mois qui viennent.

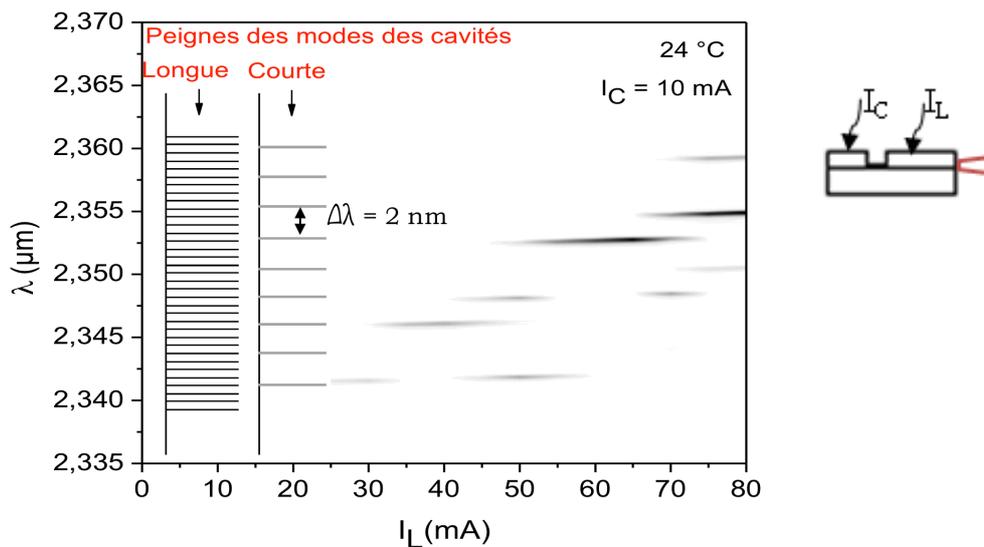


Figure 5.17. Figure 4.1 : Cartographie des spectres du laser J3 ($452 \mu\text{m}/1093 \mu\text{m}$) à 24°C , en continu pour $I_C = 10 \text{ mA}$ et I_L variant de 25 à 80 mA. La périodicité observée sur les modes longitudinaux correspond à celle de la cavité courte, en sortie du laser.

On peut noter la parution récente d'un article donnant une interprétation originale des phénomènes de couplages de cavités par des effets de « points exceptionnels » qui existent lorsqu'on pompe les cavités de façon non uniforme [Liertzer 12]. Ce travail prédit l'existence de zones où l'effet laser disparaît lors de l'augmentation du pompage dans le système formé par les deux cavités. Nous tenterons de mettre ces effets en évidence avec les derniers composants.

L'intérêt de ces lasers pour la spectroscopie a pu être démontré avec des mesures de spectroscopie QEPAS réalisées en novembre 2011 avec l'un des lasers CRISPI [Jahjah 12]. On a ainsi pu mesurer une concentration inférieure au ppmv de CH₄. Ces travaux seront détaillés dans la partie suivante de ce manuscrit.

Bilan des publications

Ces travaux ont donné lieu à 2 publications dans des journaux internationaux à comité de lecture, 1 communication orale dans un congrès international à comité de lecture, 1 communication orale dans un congrès international, 1 poster dans un congrès international, 1 poster dans un congrès national.

Le bilan de ce projet est très positif. Il a permis de nouer des contacts forts entre deux laboratoires qui ont chacun pu profiter des résultats obtenus : le LAAS-CNRS a développé ses process sur de nouveaux matériaux sur lesquels il n'avait aucune expérience. Cette expérience lui a permis par la suite de proposer des projets ANR en rapport avec les progrès réalisés sur les antimoniures. Des travaux sur les CP ont été menés pour la première fois en France sur cette filière des antimoniures. L'IES a pu prouver la maturité des zones actives épitaxiées dans ses bâtis. Les caractérisations ont été menées à l'IES, bouclant ainsi la boucle de ces travaux que je coordonnais.

Forts de cette expérience, à l'issue de CRISPI (novembre 2010) les deux laboratoires ont à nouveau conjointement soumis un projet ANR en 2011 qui a été accepté en décembre 2011 et notifié en janvier 2012.

Porté cette fois-ci par le LAAS, le projet MIDAS (ANR PNANO 2011) doit faire évoluer les lasers antimoniures à CP vers des composants tout-CP voire des matrices de composants, avec toujours la spectroscopie des gaz comme application directe. Ce projet sera détaillé dans le chapitre 8 de ce manuscrit.

Chapitre 6

--
Applications à la spectroscopie des gaz
--

Les lasers développés à l'IES ne doivent pas rester des objets de laboratoire sans utilité. Les applications dans l'infrarouge sont multiples, allant de la contre-mesure militaire à l'imagerie, de la télédétection aux communications sans fils.

L'application phare des lasers infrarouges à l'IES est la détection des gaz.

Après ma thèse, un dispositif de mesure utilisant un laser DFB à 2,3 μm a été testé pendant sa thèse par Aimeric OUVRARD [Ouvrard 05] dans l'air ambiant. Aimeric OUVRARD a amélioré le système existant à la fin de ma thèse en le rendant plus compact et en travaillant avec des logiciels d'acquisition des mesures développés par la société OLDHAM, qui finançait à nouveau cette thèse en contrat CIFRE. Il a ainsi pu améliorer la limite de détection du CH_4 par WMS (Wavelength Modulation Spectroscopy) jusqu'à une sensibilité de détection de $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ soit $8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{(1/2)}$ avec un dispositif de 10 m de chemin absorbant. Avec un temps d'acquisition de 15 s par point de mesure, il estime sa limite de détection à 50 ppb de CH_4 vers 2,3 μm . Après cette thèse, les dispositifs de mesure n'ont pas été modifiés au laboratoire : mes propres travaux m'ont orientée vers l'étude des composants lasers et les activités de détection des gaz se sont concentrés sur des collaborations nationales ou internationales avec des laboratoires spécialisés en spectroscopie.

1. Collaborations

Nous avons l'intention au laboratoire de montrer que les lasers fabriqués pouvaient être employés par des spectroscopistes spécialisés dans des mesures de haute sensibilité. J'ai cherché à faire vivre ces lasers au travers de collaborations, comme celles qui sont présentées dans les lignes qui suivent.

En 2002, des diodes de l'IES ont été testées dans le cadre de la collaboration avec la société Informed Diagnostic (USA) pour l'étude de lasers adaptés à la détection sous forme de traces des différentes formes isotopiques du CO_2 vers 2,04 μm .

Entre 2003 et 2007, plusieurs conventions ont été mises en place avec le CNES via une collaboration avec le Service d'Aéronomie (CNRS Verrières le Buisson) sur l'utilisation de diodes à base d'antimoniures pour la mesure *in situ* du dioxyde de carbone dans la troposphère et la basse stratosphère par diode laser. Des mesures et des tests ont été menés sur des diodes InGaAsSb/AlGaAsSb par le CEM2 puis par le GSMA de Reims [Zeninari 04] (figure 6.1).

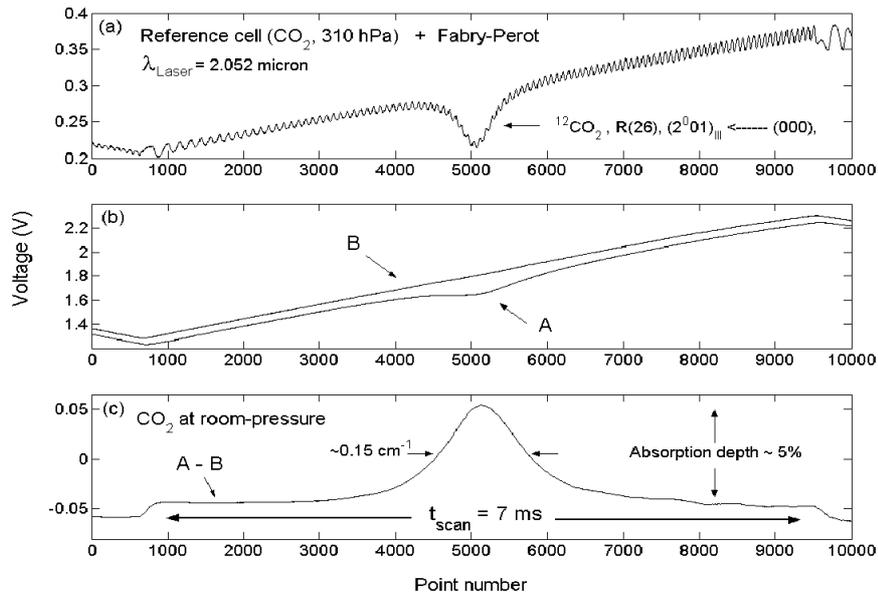


Figure 6.1 : Spectre d'absorption de CO_2 à pression atmosphérique donné par l'instrument JETDLAG. (a) Spectre de référence : cellule de 18.5 cm remplie de CO_2 pur. (b) Signal enregistré à l'entrée (B) et à la sortie (A) de la cellule multipass (48m) remplie d'air ambiant. (c) Spectre différentiel, obtenu en prenant la différence entre la référence (B) et le signal atmosphérique (A)

De 2003 à 2005, dans le cadre du contrat européen (GLADIS) j'ai étudié et sélectionné des diodes DFB pour la société Actaris, testées au service de recherche de Schlumberger à Montrouge (mesure des composants du gaz naturel) et à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne associée à la société Omnisens pour la détection de méthane par spectroscopie photoacoustique [Schilt 04] (figure 6.2).

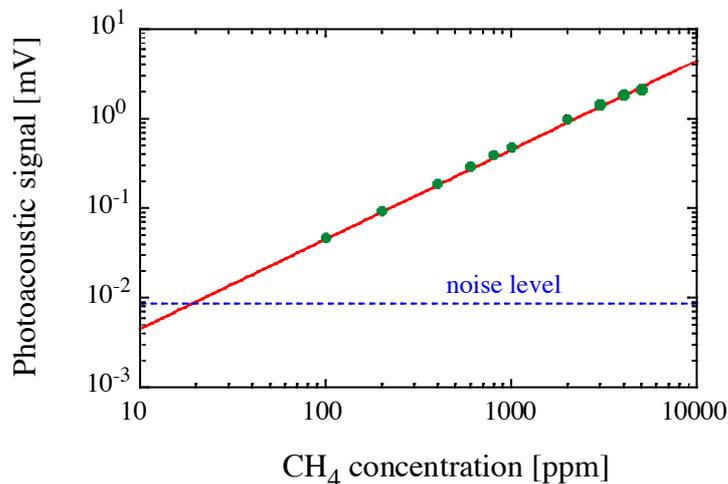


Figure 6.2 : Variation du signal photoacoustique à 2371.6 nm en fonction de la concentration de méthane. Le bruit de fond correspond à une détection limite de 20 ppm.

Une diode DFB émettant à 2.3 μm a été utilisée par le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique de Grenoble pour l'étude des gaz émis par un volcan italien (Solfatara, près de Naples). Des mesures de CO et de CH_4 ont été faites avec un système basé sur l'OFCEAS (Optical Feedback Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) [Kassi 06].

Des mesures photoacoustiques ont également été effectuées en Tchéquie [Civis 05] dans le cadre du projet GLADIS par l'Institut de Physique de l'Académie des Sciences à Prague.

2. Détection QEPAS

Ainsi que le montre le chapitre 5, de 2005 à 2008 je me suis surtout consacrée, avec les doctorants que j'encadrais, aux lasers DFB et au projet ANR CRISPI que j'ai coordonné. C'est en mars 2008 que j'ai décidé de répondre à un appel d'offre de l'ADEME, en proposant un sujet de thèse sur la détection de gaz par spectroscopie à diodes lasers accordables basée sur la technique QEPAS (Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy). Cette technique me semblait attrayante de part sa simplicité, son faible coût et un encombrement réduit des dispositifs optiques associés.

Originale et peu testée en France, cette technique était innovante et c'était un bon moyen de relancer l'activité détection de gaz au sein du laboratoire en nous démarquant des travaux précédents.

En octobre 2008, Mohammad JAHJAH a commencé sa thèse sur le sujet. L'objectif était d'une part de mettre au point un démonstrateur basé sur la QEPAS [Kosterev 02], mais aussi de tester sur ce démonstrateur les lasers développés au laboratoire. Les longueurs d'ondes visées étaient :

- 2,3 μm pour commencer en terrain connu sur le méthane avec des lasers fiables dont la fabrication est bien maîtrisée au laboratoire.
- 3,3 μm pour explorer la bande d'absorption plus intense du méthane et éventuellement ouvrir les applications sur de nouvelles espèces comme le formaldéhyde, qui présente un intérêt important dans le contrôle des polluants intérieurs notamment.

La détection QEPAS, comme les techniques classiques de spectroscopie d'absorption par diodes lasers accordables, utilise la propriété d'accordabilité des lasers pour mesurer une absorption de lumière par une espèce gazeuse. Contrairement aux méthodes optiques, la mesure de l'absorption ne se fait pas par la mesure sur un photodétecteur d'une variation de puissance lumineuse. La QEPAS est une méthode photoacoustique : la lumière du laser est modulée, l'absorption génère une onde sonore qui est détectée. Cette mesure est une mesure indirecte de l'absorption optique des gaz.



Figure 6.3. Diapason à quartz (QTF = quartz tuning fork) utilisé.

Lorsqu'une molécule de gaz absorbe un photon, elle passe d'un niveau d'énergie E_0 à un niveau excité E_1 , mais aucune chaleur n'est produite. C'est lorsque la molécule perd cette énergie absorbée en revenant à son état d'origine que se produit l'échauffement, par des processus de relaxation collisionnels non radiatifs : si elle heurte une autre molécule de gaz elle peut lui transférer son énergie en augmentant l'énergie de la molécule heurtée.

C'est ce processus, dont les temps de relaxation vont de la ns à 100 μs [Schilt 05], qui produit le signal photoacoustique : la chaleur du gaz augmente localement. Si la lumière est modulée, le phénomène d'absorption est lui aussi modulé, la variation de chaleur produit une variation de pression modulée, puis une onde sonore stationnaire qu'on peut alors mesurer. Le signal sonore est proportionnel à la puissance lumineuse absorbée, donc également à la puissance émise par la source. Il sera alors nécessaire d'avoir les lasers les plus puissants possibles ; on

verra que c'est le facteur le plus important qui limite cette technique de mesure. L'amplitude du signal photoacoustique mesuré par QEPAS est donnée par la formule suivante [Kosterev 05a] [Jahjah 11]:

$$S = K \cdot \frac{\alpha \cdot l \cdot P \cdot Q}{f_0 \cdot V} = K \cdot \frac{\alpha \cdot P \cdot Q}{f_0 \cdot A}$$

Avec : K constante décrivant la fonction de transfert du spectrophone, α coefficient d'absorption des espèces gazeuses (en m^{-1}), l longueur de la fourche du QTF (en m), P puissance optique (en W), Q facteur de qualité du QTF, f_0 fréquence de résonance du QTF, V volume moyen entre les deux fourches (m^3), A section efficace effective (en m^2) ($A \sim (\text{espace entre les fourches})^2$).

Cependant, contrairement aux méthodes photoacoustiques classiques, la QEPAS ne nécessite pas de cellule résonnante pour amplifier le signal ni des microphones de très haute qualité. On utilise un matériau piézoélectrique à fort facteur de qualité (le diapason à quartz : QTF ou Quartz Tuning Fork, figure 6.3), pour détecter l'absorption générée entre ses fourches à une fréquence correspondant à son mode propre de vibration. Il en résulte un système de mesure potentiellement très compact, réduit à une cellule incluant le QTF.

Les QTF employés sont des composants commerciaux, extrêmement bon marché car utilisés industriellement en horlogerie. Leur fréquence de résonance est généralement égale par construction à $f_0 = 32,768$ kHz, sur une bande passante de quelques hertz, rendant le système très sélectif en fréquence. Ils sont vendus encapsulés sous vide dans un boîtier cylindrique qu'il est nécessaire d'enlever pour pouvoir les utiliser sur le banc de mesure. Cette opération indispensable dégrade en partie leur facteur de qualité, qui passe de plus de 10 000 sous vide à quelques milliers à pression atmosphérique [Kosterev 05a]. Cette dégradation s'explique par l'apparition du frottement visqueux des branches du QTF avec les molécules gazeuses l'entourant. Par conséquent, le facteur de qualité est dépendant également de l'espèce gazeuse considérée. La fréquence de résonance dépend elle aussi de la pression ambiante : elle diminue lorsque la pression augmente [Kosterev 05a] suivant une loi empirique très simple.

Le diapason à quartz doit donc, avant chaque expérience QEPAS, être caractérisé convenablement, afin de déterminer sa fréquence de résonance et son facteur de qualité. J'ai mis au point ces bancs de mesure fréquentielle et l'acquisition des données au début de la thèse de M. JAHJAH, en utilisant un amplificateur transimpédance et une mesure par détection synchrone.

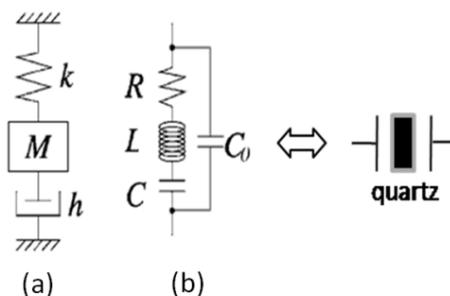


Figure 6.4. Modèle mécanique et électrique du résonateur. 5(a) modèle mécanique du résonateur considéré comme un oscillateur amorti, et 5(b) modèle électrique du résonateur : circuit RLC en série (partie mécanique), en parallèle avec la branche électrique (la capacité).

Ces bancs nous ont permis de confronter les résultats expérimentaux obtenus à la modélisation électrique d'un diapason à quartz, suivant le modèle de Butterworth-Van Dyke [Kosterev 05a,b] (figure 6.4), et d'en déduire les paramètres caractéristiques des QTF utilisés avec un programme écrit en Matcad (Figure 6.5).

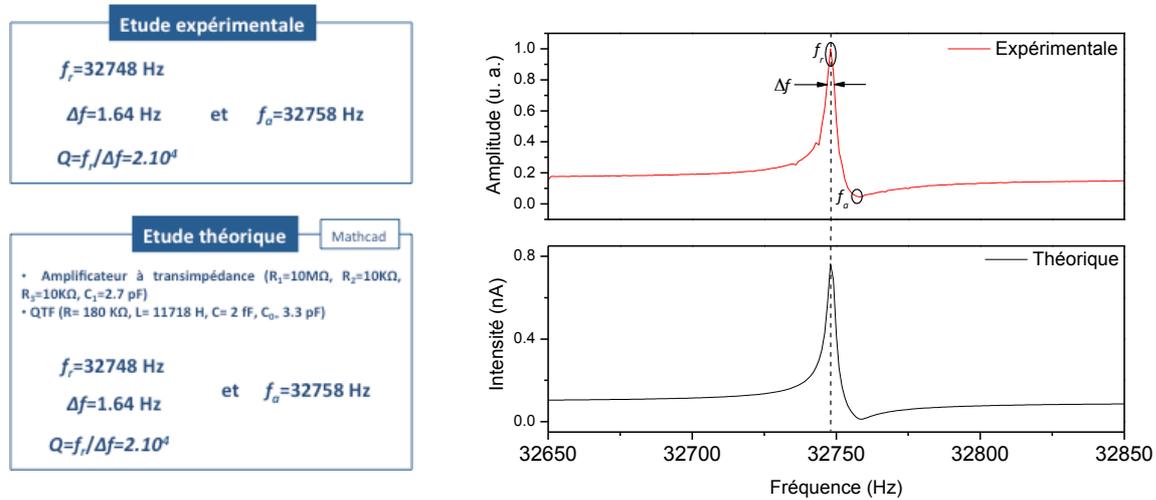


Figure 6.5. Mesure expérimentale et modèle électrique théorique du QTF utilisé dans le système de mesure.

L'idée d'une cellule résonnante n'est cependant pas tout à fait abandonnée dans la QEPAS, puisque l'on utilise souvent un système nommé « spectrophone » formé de tubes microrésonateurs (μR) disposés de part et d'autre du QTF, pour améliorer le couplage de l'onde acoustique avec le diapason. Si la présence de ces μR dégrade en partie le facteur de qualité du QTF (à cause de leur faible facteur de qualité propre, de l'ordre de 20 à 200 [Dong 10]), l'augmentation du couplage génère un gain d'au moins un ordre de grandeur sur les mesures réalisées, voire plus suivant les méthodes de couplage envisagées [Yi 12]. Selon que l'on considère les μR comme des tubes résonnants ouverts aux deux extrémités ou ouvert/fermé, l'optimum de longueur n'est pas le même. Les premières modalisations sont apparues début 2012 sur le sujet [Yi 12]. Jusque là les travaux menés étaient exclusivement empiriques et les dimensions optimales des μR furent déterminées expérimentalement. Dans notre cas, l'utilisation des μR a permis un gain de 11 sur la sensibilité des mesures effectuées [Jahjah 12a].

Nous avons réalisé une modélisation de l'onde acoustique générée entre les deux branches du QTF par l'absorption du gaz présent, suivant le modèle proposé par Petra et al. [Petra 09]. L'onde générée ponctuellement est représentée par une fonction de Bessel, dont l'amplitude diminue rapidement avec la distance. Il est alors possible d'avoir une estimation de la variation de pression en fonction de la distance par rapport au point focal 'source' de l'onde sonore.

L'onde acoustique générée est considérée propagatrice dans tout l'espace. La pression acoustique P dans l'espace, satisfait l'équation de propagation de l'onde acoustique :

$$\frac{\partial^2 P}{\partial t^2} - c^2 \Delta P = S$$

Avec : t temps (en s), c vitesse du son (m/s), S source acoustique (Pa/s), P pression (Pa)
Le terme de source acoustique est donné par :

$$S = (\gamma - 1) \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)$$

Avec : γ coefficient adiabatique du gaz, rapport des capacités calorifiques massiques du gaz, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ C_p capacité calorifique à pression constante (J/(mole.K)), C_v capacité calorifique à

volume constant (J/mole.K), $H = \kappa \cdot I$ puissance calorifique amenée dans le gaz par le laser (W/m^3), κ absorption par unité de longueur le long du faisceau laser (m^{-1}), I densité de puissance du laser par unité de section efficace du faisceau (W/m^2)

Si on suppose qu'on réalise une modulation de la lumière émise par le laser à la pulsation ω , à travers une raie d'absorption de gaz, on peut montrer que la forme générale de la pression de l'onde acoustique est donnée par [Petra 09]:

$$P(r, t) = A \left[J_0 \left(\frac{\omega \cdot r}{c} \right) \cdot \cos \omega t + Y_0 \left(\frac{\omega \cdot r}{c} \right) \cdot \sin \omega t \right]$$

Avec : $A = (\gamma - 1) \cdot \omega \cdot \kappa_{eff} \cdot \frac{W_L}{8 \cdot c^2}$ amplitude de pression de l'onde acoustique (Pa),

$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f_0$ pulsation propre (f_0 désigne la fréquence de résonance du QTF en Hz), κ_{eff} coefficient d'absorption effectif de l'espèce gazeuse (cm^{-1}), W_L puissance du laser (W), J_0 et Y_0 sont les fonctions de Bessel d'ordre zéro de première et deuxième espèce, respectivement. Les résultats sont représentés figure 6.6.

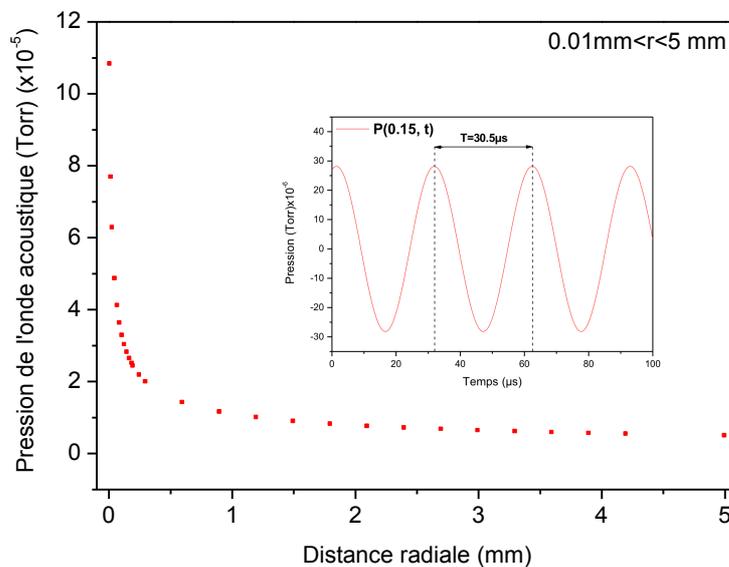


Figure 6.6. Amplitude de l'onde sonore générée par l'absorption de méthane entre les branches du QTF, en fonction de la distance à l'axe optique. Insert : $P(r, t)$ pour une distance radiale de 0.15 mm de l'axe du faisceau laser : cette pression est celle qui s'exerce sur les branches du QTF.

Nous avons ensuite, sous COMSOL, modélisé le QTF complet et le déplacement engendré par cette variation de pression, dans le module acoustique/piezo-électrique.

La réponse fréquentielle obtenue (figure 6.7) est résonnante à 32,7 kHz. Elle est comparable en largeur et en fréquence de résonance aux caractérisations expérimentales des QTF, mais ne présente pas l'anti-résonance caractéristique du dépôt métallique des contacts sur les branches, non modélisés sous COMSOL. Ces premières modélisations permettent de mieux comprendre le comportement du système QEPAS. Elles seront complétées dans des travaux ultérieurs.

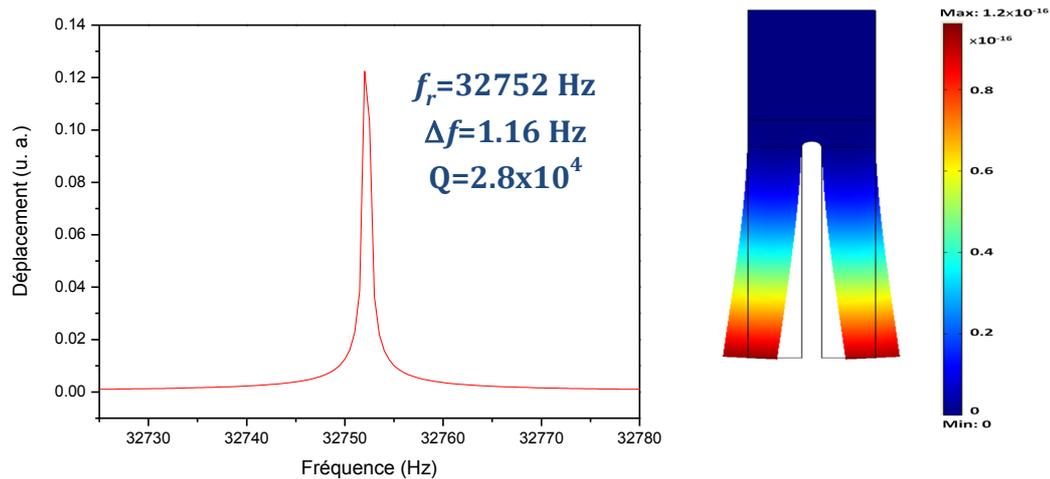


Figure 6.7. Déplacement des fourches du QFT après absorption modulée de la lumière par le méthane. Le mode excité (seul actif piézoélectriquement) correspond à la vibration symétrique des branches du QTF dans leurs directions opposées. La résonance se produit bien à $f_0 = 32,75$ kHz.

Le banc optique réalisé est représenté figure 6.8. J'ai commencé à mettre en place ce banc, et particulièrement le système d'alignement optique peu avant l'arrivée de Mohammad JAHJAH en thèse. Pour connaître le détail du fonctionnement de ce banc, on se reportera à la thèse de M. JAHJAH et aux publications afférentes [Jahjah 12a, b, c].

Je me contenterais ici de dire que le banc QEPAS à proprement parler est très compact (11 cm de long), et que le reste des équipements optiques figurant à droite sur l'image sont ici pour permettre le réglage du système et l'alignement délicat de la source entre les branches du QTF et dans les μR . La mesure qui est effectuée est une mesure par modulation en longueur d'onde (WMS) à la deuxième harmonique, de façon à obtenir la dérivée seconde du signal d'absorption. On module ainsi le laser à $f_0/2$ pour faire la détection à f_0 . La seconde harmonique est particulièrement intéressante parce qu'elle dépend de certains paramètres spectroscopiques et que son amplitude est proportionnelle à la concentration du gaz mesuré. Les paramètres de modulation doivent être soigneusement optimisés pour que la mesure en 2f-WMS soit la plus précise possible.

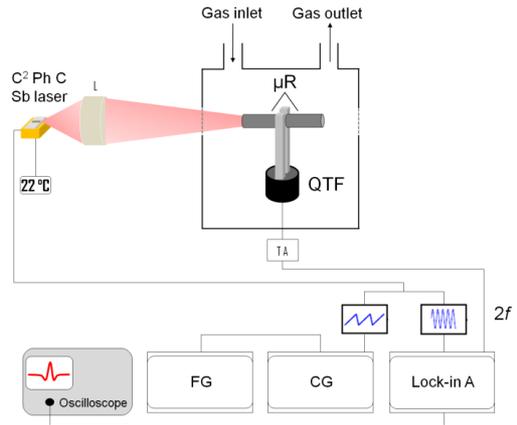
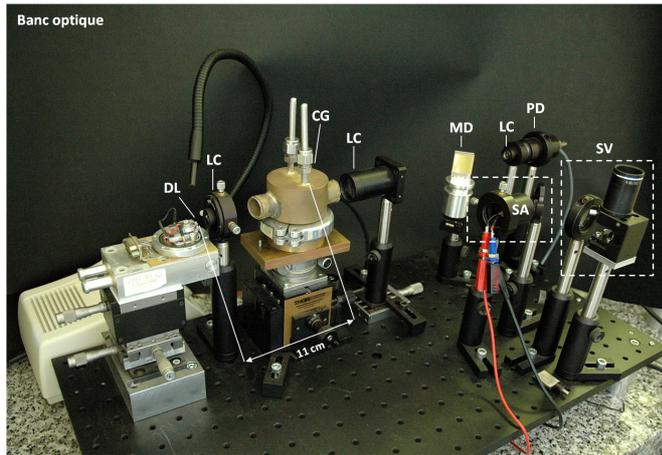


Figure 6.8. Banc expérimental QEPAS. A gauche : DL=diode laser, LC= lentille CaF₂ convergente, CG= cellule de gaz, MD= miroir plan, PD = photodiode, SA = laser rouge d'alignement, SV= système de visualisation.

A droite : (L) lentille CaF₂, (TA) amplificateur trans-impédance, (FG) générateur de fonction, (CG) générateur de courant, (Lock-in) détection synchrone.

Nous avons réalisé sur ce banc les toutes premières mesures QEPAS avec des lasers à base d'antimoniures.

Deux séries de mesures ont été faites avec des lasers à 2,3 μm, la première avec un laser Fabry-Perot simple et la seconde avec un laser à cristaux photoniques fabriqué dans le cadre du projet ANR CRISPI (figure 6.9).

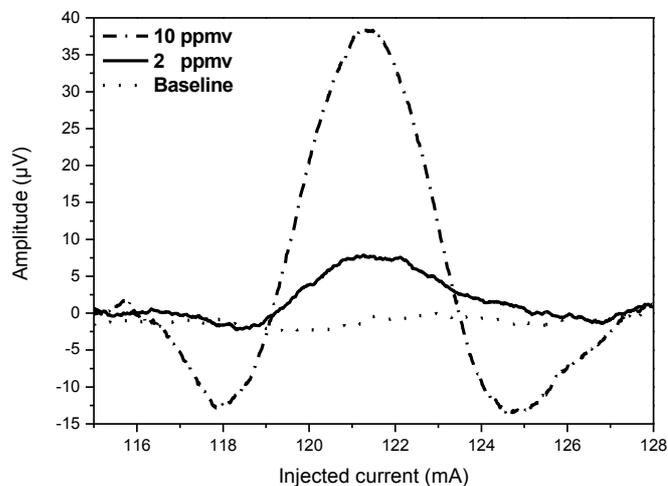


Figure 6.9. Signal 2f, mesure de 10, 2 ppmv de CH₄ et ligne de base. Mesure avec un laser CRISPI à cristaux photoniques. T=22°C, f=16369.2 Hz, ΔI=4.76 mA (M=5.14 GHz), f_{ramp}=0.75 Hz, 12 s acquisition.

Dans chaque cas, la linéarité et la stabilité des mesures ont été vérifiées. Une limite de détection de 400 ppbv a été évaluée sur le CH₄ à 2,3 μm.

Pour diminuer cette limite, il faut travailler sur plusieurs verrous. Les lasers utilisés n'étaient pas suffisamment mono-fréquence (SMSR<20dB) et les raies mesurées n'étaient pas les plus intenses dans la gamme spectrale étudiée.

Pour optimiser tous les paramètres, il convient de changer de gamme spectrale, et d'aller vers la gamme 3,3 μm où les raies sont plus intenses, potentiellement d'un facteur 50, avec des lasers mono-fréquences de forte puissance.

Les lasers DFB développés avec la société nanoplus dans le cadre du projet SENSHY permettent d'obtenir un SMSR de 30 dB dans la gamme visée, mais les puissances émises demeurent faibles, de l'ordre de quelques mW au maximum. Nous avons pu travailler avec un tel laser et la limite de détection obtenue est de 100 ppbv pour le CH_4 , avec une très bonne linéarité du signal (figure 6.10). Ces résultats sont actuellement les meilleurs obtenus sur le CH_4 en QEPAS.

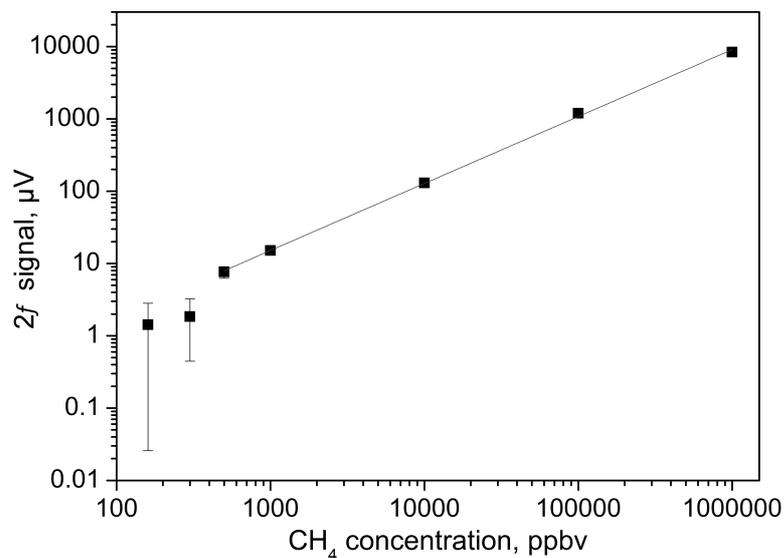


Figure 6.10. Courbe de calibration, signal 2f QEPAS à 3.3 μm .

Le paramètre qui permet de comparer les performances des techniques de détection photoacoustiques est traditionnellement le coefficient NNEA (Normalized Noise Equivalent Absorption coefficient). Il représente le signal d'absorption normalisé par le signal équivalent au bruit (à 1σ) :

$$NNEA = \frac{\alpha_{LD} \times P}{\sqrt{\Delta f}} \left(\text{cm}^{-1} \times \text{W} / \sqrt{\text{Hz}} \right)$$

Avec : α_{LD} coefficient d'absorption correspondant à la limite de détection (cm^{-1}), P puissance optique du laser (W), Δf largeur de la bande de détection, dépendant de la constante de temps du détecteur synchrone (Hz).

En QEPAS, on considère un chemin absorbant typique entre les branches du QTF de 1 cm. Δf correspond à $1/4T$ où T est la constante de temps de la détection synchrone. Avec cette formule, plus le laser est puissant, plus le NNEA est élevé, hors on a tout intérêt à l'avoir le plus bas possible pour montrer que le système permet de détecter de très faibles absorptions. Ce paramètre n'est donc certainement pas le plus pertinent pour comparer des techniques où les lasers employés présentent des puissances disparates. Il faudrait au moins ne pas faire apparaître la puissance optique du laser employé.

Un autre paramètre, indépendant de la source et typique d'un banc de mesure, est le coefficient d'absorption minimal détecté α_{LD} . Il est avec ce dispositif, fin 2011 à la fin de la thèse de Mohammad JAHJAH de $1,92 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Cette valeur est très bonne, surtout pour un système de cette compacité. Elle est proche des meilleurs résultats obtenus en spectroscopie photoacoustique classique multipassages [Li 11]. Ce résultat reste éloigné de ceux que donnent des techniques de mesures laser intra cavité (ICLAS, OFCEAS, CRDS) où les valeurs sont meilleures de deux décades, mais la simplicité et le coût du système ne sont en rien comparables.

Bilan des publications

Ces travaux ont donné lieu à 5 publications dans des revues à comité de lecture, 1 communication orale dans un congrès à comité de lecture, et 3 posters dans des congrès internationaux.

Le succès de la QEPAS dans l'équipe m'a conduit à poursuivre les travaux commencés en 2008 avec la thèse de M. JAHJAH. La suite de ce sujet et les projets qui y sont connectés sont présentés dans la partie perspectives qui fait suite à ce chapitre.

3. Quelques autres travaux dans le domaine de la détection des gaz

3.1. Détection par effet mirage

Dans le cadre d'une collaboration CMCU Hubert Curien avec l'IPEI de Nabeul (Tunisie), nous avons travaillé avec Abdelwaheb HAMDI, professeur agrégé et doctorant en co-tutelle avec l'Université Montpellier 2, sur un système de détection de gaz par effet mirage [Jackson 81], utilisant un laser émettant à $2.3 \mu\text{m}$ de l'IES comme pompe et un laser rouge HeNe comme sonde.

Cette technique est très élégante, mais délicate à mettre en œuvre. Il s'agit d'avoir deux faisceaux lasers parallèles très proches (de 100 à $400 \mu\text{m}$ selon la taille des faisceaux), l'un infrarouge susceptible d'être absorbé par une espèce se trouvant sur son trajet, et l'autre rouge, envoyé au centre d'un détecteur différentiel à cadrans en silicium. Si une absorption est provoquée sur le trajet du faisceau IR, un échauffement local apparaît et cet échauffement provoque une variation de l'indice optique, qui provoque une déflexion du faisceau rouge, mesurable sur le détecteur à cadran. Il a été difficile de faire des mesures à haute sensibilité en Tunisie où je me suis rendue à deux reprises pour travailler sur le dispositif. Abdel HAMDI a surtout travaillé sur la modélisation théorique de l'effet mirage et ces travaux ont donné lieu à un article sur les mesures de déviation de faisceaux générée par l'absorption d'huile de paraffine [Hamdi 10].

3.2. Détection par spectrométrie à transformée de Fourier

Le dernier thème que je souhaite aborder ici est la thèse de Michael CLAIROTTE, doctorant au JRC (Joint Research Center, centre de recherche européen à Ispra en Italie). Son sujet porte sur l'utilisation d'un spectromètre à transformée de Fourier pour la détermination des gaz présents dans les produits d'échappement des véhicules à moteur présents dans l'Union Européenne, en particulier les camions et scooters. Son étude est comparative et vise à établir une base de données selon les différents carburants employés, en fonction de la température ambiante (les enceintes peuvent être climatisées sur des températures extrêmes, figure 6.11) et suivant des cycles de conduite simulés. Elle porte sur les espèces réglementées (Composés carbonés, Composés organiques volatils, HC, NOx...) par la communauté européenne et sur les non réglementées (PAH=hydrocarbures polycycliques aromatiques, PM=particules respirables, NH₃, formaldéhyde ...) [Clairotte 12] . L'effet des différents pots catalytiques est également examiné. Enfin, cette étude pourrait s'étendre aux moyens de transport maritimes (cargos, porte-conteneurs...) qui sont identifiés pollueurs de première importance.



Figure 6.11. VELA (Vehicule Emission Laboratory) 7, enceinte de mesure dédiée aux poids lourds, JRC, Ispra.

Ce projet est un peu loin de nos préoccupations de laboratoire, mais il n'en est pas moins particulièrement intéressant, ne serait ce que parce qu'il nous permet d'avoir une entrée vers l'industrie automobile européenne, ses réglementations et les infrastructures très impressionnantes mises à disposition à Ispra pour ces mesures. Nous essayons à terme de mettre au point une mesure comparée avec les techniques développées au laboratoire et le spectromètre utilisé par M. CLAIROTTE dans sa thèse.

Chapitre 7

--
Perspectives et conclusion
--

Dans les années à venir, je souhaite continuer à repousser les limites de sensibilité des systèmes de mesure par spectroscopie laser mis au point au laboratoire, et ce en utilisant et perfectionnant les composants originaux développés dans l'équipe. Puis, suivant les progrès faits dans l'équipe dans les domaines de la croissance et des développements technologiques, j'ai l'intention de développer un système de mesure plus ambitieux, tout intégré type lab-on-chip, comprenant le laser et le système de détection sur un même composant.

Je m'intéresserai encore à des espèces gazeuses d'intérêt environnemental, mais je me tournerai aussi vers des applications dans les domaines de la biologie et de l'industrie afin de diversifier mes thématiques et mes collaborations. Par conséquent, j'ai toujours besoin de lasers spécifiques, fonctionnant en régime continu, largement accordables et mono fréquences. Je compte donc continuer à travailler sur l'optimisation des composants eux mêmes, dans les étapes post-épitaxie : étude des structures guidantes optimales, développement de composants originaux et efficaces pour avoir une émission de qualité pour les longueurs d'ondes les mieux adaptées à la mesure des gaz, c'est à dire dorénavant au dessus de 3 μm .

1. Lasers à cristaux photoniques monofréquences pour la détection des gaz

Le projet ANR CRISPI s'est terminé en septembre 2010. En décembre 2011, la suite que nous proposons à ce projet était acceptée par le programme P2N de l'ANR.

Le projet ANR MIDAS (Multiplexed infrared diodes for absorption spectroscopy) marie à nouveau le LAAS et l'IES. Il s'inspire des avancées technologiques développées lors du projet CRISPI (gravure profonde, cristaux photoniques sur antimoniures) pour proposer un composant tout cristaux photoniques basé sur l'utilisation d'un guide d'onde à défaut type W1 ou W3 [Sugitatsu 03].

Ce type de composant pourrait être utilisé de deux façons différentes :

- individuellement en tant que laser DFB accordable en longueur d'onde, il pourrait être employé dans des systèmes de TDLAS classiques (comme le QEPAS par exemple)
- développé sous forme de matrices de lasers de longueurs d'onde légèrement décalées pour être employé sur un système de détection de gaz multiplexé, rapide et intégré [Xue 09].

On peut enfin imaginer un fonctionnement hybride où une rampe de courant passerait d'un laser à l'autre séquentiellement pour reconstruire point par point continûment une raie d'absorption. Les longueurs d'ondes visées sont 2,3 μm pour commencer sur des matériaux très matures puis 3,3 μm et au delà pour des applications de spectroscopie haute résolution.

L'expérience conjointe des deux équipes impliquées tant en croissance des antimoniures, en technologie de ces composants, mais aussi sur les simulations FDTD de lasers à cristaux photoniques me permet d'être confiante sur le bon déroulement de ce projet très innovant, qui devrait aboutir à la réalisation des premiers lasers tout-CP sur GaSb.

Nous avons fourni de premiers échantillons au LAAS pour des essais de technologie (gravure profonde de CP). Nous travaillons au laboratoire sur les études de guides d'ondes associées : en effet, pour optimiser la gravure des CP, il est nécessaire de diminuer au maximum l'épaisseur à graver. Dans le cas d'une structure laser classique, pour graver jusqu'à la couche de confinement optique inférieure, il faut maîtriser une gravure profonde à fort rapport d'aspect de plus de 1,5 μm , ce qui est assez délicat avec des motifs de diamètre 300 nm pour un pas de 600 nm. Il faut alors travailler sur le guide d'onde de façon à réduire l'épaisseur de la couche de confinement supérieur. Cette couche est actuellement déjà fortement concentrée en aluminium et il est impossible d'augmenter cette concentration pour augmenter le contraste d'indice entre le guide et le cladding. Si on diminue la concentration d'aluminium dans le guide d'onde, le contraste d'indice augmentera mais le design de la zone active s'en trouvera fortement modifié.

La simulation des structures complètes à CP sera menée par le LAAS et par l'IES, avec un outil de FDTD que j'ai déjà utilisé lors du projet CRISPI pour modéliser les lasers à cavités couplées par CP. Dans le cadre de ce projet, pour réaliser les caractérisations des composants et la mise en œuvre en détection des gaz, j'ai obtenu un financement pour un post-doc durant la dernière année (2014).

2. Systèmes de mesure de gaz : applications à la biologie

2.1. Mesures dans les sols

Si le méthane est depuis des années le gaz privilégié de nos applications spectroscopiques, j'ai tenu à m'orienter vers des espèces différentes, par le truchement de diverses collaborations.

Ainsi, de 2005 à 2008 environ, j'ai travaillé en collaboration avec le LMGC (Laboratoire de Mécanique et de Génie Civil) et l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) sur une sonde dédiée à la mesure des échanges gazeux dans la rhizosphère (voisinage immédiat des racines des plantes). Ce travail, financé par une dotation CNRS dans le cadre de projets mêlant les disciplines biologiques et celles des STICs (projets BioSTICs), a mené au montage d'un démonstrateur de laboratoire basé sur l'utilisation d'un laser « bidirectionnel » émettant à 2,6 μm . Les gaz visés étaient le CH_4 , le CO_2 et l'eau. L'INRA est particulièrement intéressé par le développement d'une sonde in-situ qui permettrait de faire des mesures dans la rhizosphère pour mieux comprendre les échanges bio-chimiques entre les racines des plantes et leur environnement (figure 7.1). Une telle sonde pourrait aussi avoir une application plus pragmatique dans la mesure des flux d'eau sous forme de vapeur dans les sols arides (Afrique Sub saharienne), afin de mieux maîtriser et développer les mécanismes d'irrigation dans ces régions difficiles.

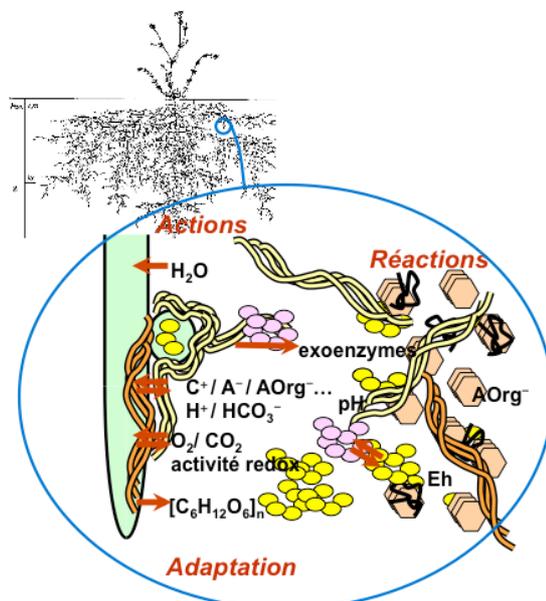


Figure 7.1. Les plantes agissent sur leur environnement proche par des mécanismes complexes. L'insuffisance actuelle de la métrologie (mesures ex-situ uniquement) limite le progrès des connaissances sur ces échanges bio-chimiques.

L'originalité de cette sonde était de tirer parti des deux facettes émettrices de la diode laser dans un montage en ligne.

Les résultats obtenus, publiés en 2011 [Vicot 11], n'ont pas permis d'atteindre de très faibles concentrations (figure 7.2), car la sonde était basée sur une mesure par WMS sur une courte distance d'absorption. Cependant, ce travail a permis de mettre en évidence l'utilisation des faisceaux émis par les deux facettes du laser et l'intérêt d'un montage en ligne. Il a mobilisé les forces de laboratoires très différents, pour la définition du cahier des charges, pour la conception mécanique et la réalisation de l'électronique de mesure et de commande.

Grâce aux contacts que nous avons créés à l'INRA, j'ai rencontré des équipes du CEFE (Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive, UMR 5175) et de l'ECOTRON (TGI, UPS 3248). Ces deux équipes sont intéressées par des mesures in-situ dans le sol et peuvent nous mettre leurs infrastructures de tests à disposition.

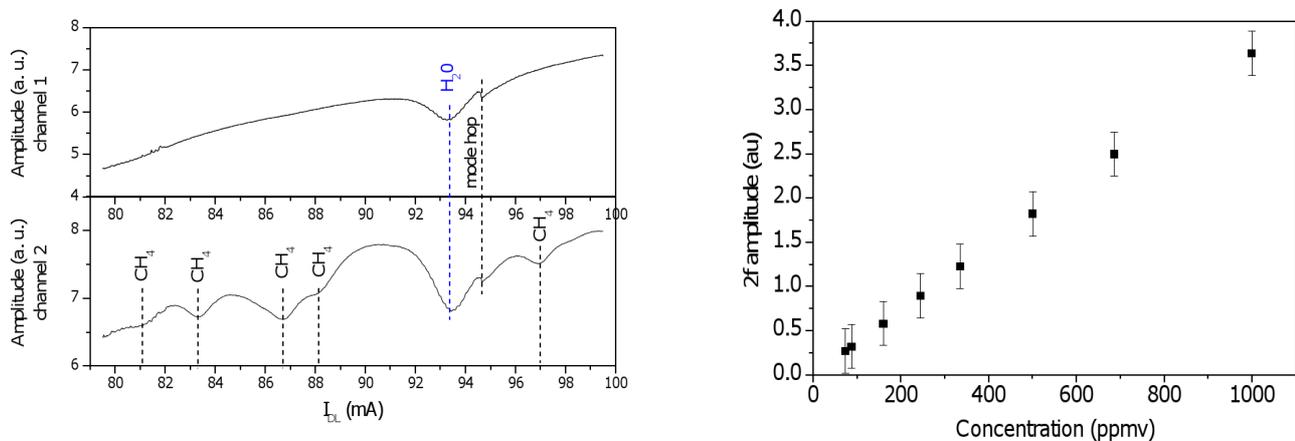


Figure 7.2. A gauche : signaux données par les deux voies de la sonde : la voie du haut est la voie de mesure, la voie du bas est la voie de référence. Elle contient un mélange d'eau et de méthane pur. A droite figure la courbe de calibration obtenue sur la voie de mesure avec des mélanges calibrés de méthane.

Ce projet de sonde n'est actuellement plus financé mais des perspectives existent. Si à l'avenir on se réoriente vers ce type d'application, il est clair que les systèmes de mesures par QEPAS, plus compacts, seraient bien mieux adaptés à cette mesure.

2.2. Mesures sur les plantes

En 2009, un autre sujet de recherche, soutenu par un projet du même type et du même ordre de financement (BIOMIPS) a vu le jour avec le LSTM (Laboratoire des Symbioses Tropicales et Méditerranéennes UMR 113). L'objectif est de mettre au point un dispositif de mesure de l'éthylène par spectroscopie d'absorption.

L'éthylène est un gaz qui joue un rôle d'hormone pour les plantes qui peuvent l'émettre elles-mêmes. Ces mécanismes sont complexes et leur régulation encore mal comprise. L'éthylène est couramment employé dans l'industrie agro-alimentaire pour contrôler le processus de maturation des fruits et légumes.

L'intérêt de cette mesure est double, tant d'un point de vue très appliqué que purement fondamental.

De par sa structure moléculaire, l'éthylène présente entre 1 et 5 μm un spectre de raies assez similaire à celui du méthane, avec des raies d'intensités comparables à celles du CH_4 vers 1,6 μm , 2,3 μm , 3,3 μm . La base de données HITRAN ne référence pas les bandes à 1,6 et 2,3 μm (figure 7.3): nous les avons cependant observées au spectromètre à transformée de Fourier, et estimé leur force de raies en comparant des concentrations équivalentes de CH_4 .

J'ai fait en 2008 les premières mesures de l'éthylène par transmission directe avec un laser à 2,3 μm pour vérifier la faisabilité des mesures. Compte tenu des sensibilités visées dans l'application (très largement inférieures au ppmv), il est nécessaire de concentrer les recherches sur des bandes plus intenses.

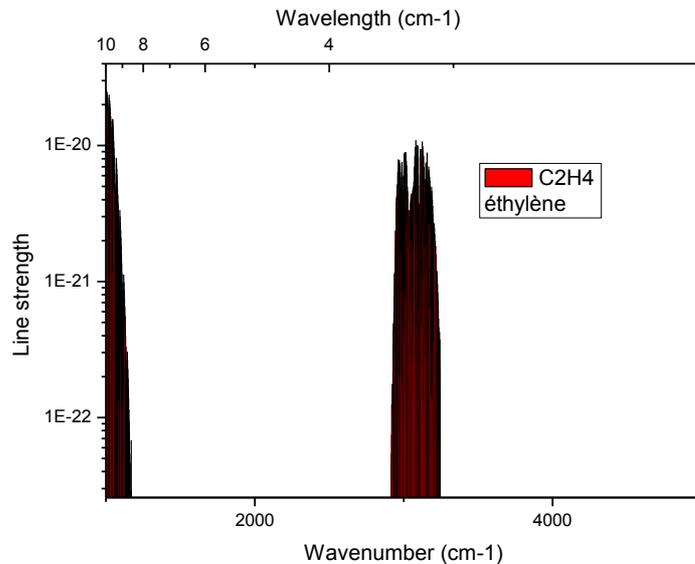


Figure 7.3. Raies d'absorption de l'éthylène, base de données HITRAN 2004.

Il est à noter que Mohammad JAHJAH, à l'occasion d'un séjour chez SEIMENS en Suède dans le cadre du projet SENSHY a travaillé en 2010 avec un laser à 3,3 μm sur l'acétylène et a mesuré des traces d'éthylène dans ce gaz [Kluczynski 11].

En 2011, le Labex Montpelliérain NUMEV proposait des bourses de thèse. J'ai monté un dossier pour une thèse en collaboration avec le LSTM pour développer un capteur d'éthylène dédié à des mesures biologiques. Ce financement a été obtenu et Tong NGUYEN BA a commencé ses travaux dans ce domaine en octobre 2011. Après une première période de découverte du contexte de l'étude et de familiarisation avec le sujet, il a utilisé le banc de mesure développé lors de la thèse précédente pour mettre au point une mesure de variance d'Allan. Cet indicateur est très communément employé pour caractériser la stabilité dans le temps des systèmes de mesure de gaz par diodes laser accordables. Il permet de mettre en évidence le temps optimal pendant lequel intégrer les mesures pour optimiser le rapport signal sur bruit et la stabilité des mesures [Werle 93]. Des premières mesures ont été faites sur le banc QEPAS du laboratoire. Nous avons deux nouveaux lasers, fournis par nanoplus, adaptés à la mesure du CH_4 et du C_2H_4 . Ces lasers sont employés l'un pour tenter de diminuer le seuil de mesure sur le CH_4 et l'autre pour développer le nouveau capteur sur l'éthylène.

Dans ce sens, un travail de design important est à réaliser sur la QEPAS.

Nous souhaitons considérablement réduire l'encombrement du dispositif, et passer d'un banc expérimental de laboratoire à un boîtier intégré dans lequel seraient positionnés le laser et le QTF. Pour simplifier un peu plus l'ensemble, nous souhaitons nous affranchir des microrésonateurs, délicats à aligner et à fabriquer. L'optique de focalisation du faisceau laser va donc être repensée, avec des lentilles de très courte focale (type bille ou selfoc). Cette étape est un premier pas indispensable qui doit nous permettre de valider un système dans lequel la puce laser est en contact direct avec le gaz à analyser.

Un travail important est à réaliser sur l'extraction des échantillons gazeux, en collaboration avec le LSTM. L'éthylène émis par des plants d'*Arabidopsis thaliana* (plantes individuelles de moins de 10 cm de hauteur, très utilisées en botanique) devra être mesurable : il est possible de multiplier les plants pour augmenter la concentration. L'échantillon de gaz émis par la plante doit pouvoir ensuite être acheminé vers la cellule de mesure : un système doit être envisagé, avec des capillaires en verre, pour permettre de faire circuler, par pompage, les gaz à mesurer. Ce travail est mené conjointement par l'IES et le LSTM.

Ce travail est en partie connecté au projet ANR NexCILAS, démarré fin 2011 et déjà évoqué. Ce projet (ANR Blanc international), en collaboration avec le LPCA (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère) de Dunkerque et le LSG (Laser Science Group) de l'Université Rice à Houston (USA) vise à utiliser des lasers DFB développés à l'IES pour la réalisation d'un capteur de méthane QEPAS intégré. Les applications visées sont la mesure de traces de CH₄ dans des installations industrielles de type terminal méthanier ou décharges de déchets ménagers, gazoducs, mais aussi l'étude de zones biologiques fortement génératrices de méthane comme les lagunes ou les tourbières. L'étendue des sites visés implique l'intégration du système de détection à un drone, ce qui impose comme précédemment un banc de mesures autonome, compact et très stable. Notons que pour ces applications il convient de disposer de lasers DFB à 3,3 μm développés à l'IES.

Nous espérons, à la fin des thèses de Quentin GAIMARD et Tong NGUYEN BA, disposer d'un système QEPAS très intégré avec des lasers DFB fabriqués entièrement au laboratoire et montés sur le dispositif. Des mesures in situ seront envisageables à l'avenir, hors laboratoire, et nous aurons la possibilité de faire des campagnes de mesures avec les capteurs développés dans l'équipe.

3. Système monolithique

Pour aller plus loin dans ces aspects de prospection, je pense que pour se démarquer un peu plus de ce qui existe actuellement, il faut proposer un capteur le plus intégré possible. Si le projet NexCILAS va bien dans ce sens, il faut reconnaître que l'intégration du laser est le facteur limitant : le composant doit être régulé en température et positionné précisément par rapport au QTF. Cet alignement reste un peu délicat, dès lors qu'on travaille dans l'infrarouge.

Avec les récents progrès réalisés par l'équipe Nanomir de l'IES en termes de croissances sur Silicium et de technologies de reports de contacts par exemple, on pourrait imaginer un capteur monolithique incluant le laser et l'élément résonnant sur semi-conducteur. Le design du résonateur est alors à repenser complètement, sauf si l'on intègre un QTF commercial dans le dispositif. La diminution de taille doit être envisagée sans négliger quelques paramètres importants.

La fréquence de résonance du résonateur ne doit en effet pas être trop élevée, pour plusieurs raisons :

- Le signal QEPAS est inversement proportionnel à la fréquence de résonance du résonateur
- les phénomènes d'absorption ont des temps de relaxation (période de transfert de l'énergie vibratoire en énergie de translation) allant de la ns à la μ s qui doivent demeurer bien inférieurs à la période de modulation de la lumière.
- Enfin, on a pu montrer que l'accordabilité des lasers, largement liée au temps d'échauffement des composants, était liée à la fréquence de modulation. Une trop rapide modulation ($> 1\text{MHz}$) sur des lasers montés sur des embases en cuivre, provoquerait une diminution du taux d'accordabilité. Il serait alors nécessaire pour scanner une même gamme en longueur d'onde, d'utiliser des rampes de courant plus importantes. Les écarts en puissance qui en résulteraient seraient plus importants qu'à basse fréquence, et les signaux risqueraient de subir des distorsions supplémentaires.

En prenant ces précautions, il est possible d'imaginer le développement d'un tel capteur intégré. Le design de l'élément résonant doit faire l'objet d'une modélisation particulière et on pourrait envisager des collaborations avec des spécialistes dans ces domaines (ONERA, LIRMM, société TRONICS, FEMTO-ST Besançon, MINATEC Grenoble...). L'expertise de l'IES sur les croissances et les développements technologiques sur les composants à base d'antimoniures pourra ensuite être mise à profit pour la croissance du laser. Enfin, les récentes ouvertures de l'équipe dans le domaine des croissances sur Si et des applications photoniques sur Si ou SOI pourraient aussi être exploitées [Reboul 11], dans le design d'un système tirant parti du guidage et des fonctionnalités d'optique intégrée.

Nous avons plusieurs idées qui peuvent aller dans ce sens, que nous avons l'intention de protéger par brevet.

4. Conclusion

L'évolution de mes travaux dans les années à venir sera gouvernée par la diversification des applications des systèmes de détection de gaz, notamment vers la biologie, l'agro-alimentaire, ou l'agronomie au sens large, pour se détacher un peu des applications purement environnementales et s'inscrire dans le tissu local.

Des collaborations pourraient être développées pour des mesures embarquées sur des drones par exemple pour la surveillance de certaines molécules (composés organiques volatiles) en milieu forestier [Kesselmeier 99], dans le cadre du Labex NUMEV.

L'intégration des systèmes devra nécessairement suivre pour que nous soyons capables de proposer des capteurs réellement utilisables in situ et pas seulement confinés dans des laboratoires. Cette intégration passera par la mise au pont de composants innovants et de nouvelles fonctionnalités issues de nos matériaux laser qu'il faudra faire évoluer d'un point de vue technologique : proposer par exemple de nouveaux concepts pour faciliter l'intégration (utilisation de guides d'ondes silicium et de façon générale fonctions optiques sur circuiterie silicium), résonateur piezoélectrique intégré positionné devant le laser, lasers largement accordables, exploitation des propriétés piezoélectriques des semi-conducteurs III-V etc...

L'équipex EXTRA (Pôle d'excellence sur les antimoniures, accepté en 2012) va permettre à l'IES de se doter de moyens technologiques ambitieux autour du thème fédérateur des composants à base d'antimoniures. De nouveaux bâtis de croissance, des moyens de gravure sèche multigaz vont permettre à l'équipe de développer, de manière autonome, des composants et des process technologiques plus originaux de manière autonome.

C'est largement sur ces moyens que reposera le développement de mes futurs travaux.

Références bibliographiques

- [Astakhova 03] A. Astakhova, A. N. Baranov, A. Vicet, A. N. Imenkov, N. M. Kolchanova, N. D. Stoyanov, A. Chernyaev, D. A. Yarekha, and Yu. P. Yakovlev. "Current and Temperature Tuning of Quantum-Well Lasers Operating in 2.0- to 2.4- μm Range". *Semiconductor*, Vol37 (4), pp 485-490, 2003.
- [Baranov 88] A. N. Baranov, T. N. Danilova, B. E. Dzhurtanov, A. N. Imenkov, S. G. Konnikov, A. M. Litkav, V. E. Usmanskii and Y. P. Yakovlev, "CW lasing in GaInAsSb/GaSb buried channel laser ($T=20$ degrees C, $\lambda = 2.0 \mu\text{m}$)", *Pi'sma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fizika*, 14-17-18, pp. 1671-1675, 1988
- [Barat 07] D. Barat, J. Angellier, A. Vicet, Y. Rouillard, L. Le Gratiet, S. Guilet, A. Martinez, A. Ramdane « Antimonide DFB lasers emitting above 2.6 μm », *Electron. Lett.* 43 (23) pp 1281-1282, 2007
- [Barat 07] « Lasers monofréquences à base de GaSb émettant à 2.6 μm pour l'analyse de gaz » thèse de l'Université Montpellier 2, novembre 2007.
- [Barat 08] D. Barat, J. Angellier, A. Vicet, Y. Rouillard, L. Le Gratiet, S. Guilet, A. Martinez, A. Ramdane « Antimonide-based lasers and DFB laser diodes in the 2-2.7 μm wavelength range for absorption spectroscopy". *Applied Phys. B*, (90), pp 201-204, 2008
- [Cao 92] Cao hl, Luo y, Nakano y. » Optimization of grating duty factor ingain-coupled dfb lasers with absorptive grating - analysis and fabrication » . *Photonics Technology Letters* 4 (10) pp 1099-1102 1992
- [Cameron 82] K. H. Cameron, P. J. Chidgey, and K. R. Preston, « 102 km optical fibre transmission experiments at 1.52 μm using an external cavity controlled laser transmitter module » *Electronic Letters*, vol. 18, p. 650, 1982
- [Cathabard 09] Lasers à cascade quantique InAs/AlSb : amélioration des performances et fonctionnement monofréquence, thèse, Université Montpellier 2, soutenue le 10 décembre 09.
- [Choi 91] H. K. Choi and S. J. Eglash, "Room-temperature CW operation at 2.2 μm of GaInAsSb/AlGaAsSb diode lasers grown by molecular beam epitaxy", *Applied Physics Letters*, vol. 59, no. 10, pp. 1165-1166, 1991
- [Choi 92] H. K. Choi and S. J. Eglash, "High-power multiple-quantum-well GaInAsSb/AlGaAsSb diodes lasers emitting at 2.1 μm with low threshold current density", *Applied Physics Letters*, vol. 61, no. 10, pp. 1154-1156, 1992
- [Choi 93] H. K. Choi, S. J. Eglash and M. K. Connors, "Single-frequency GaInAsSb/AlGaAsSb quantum-well ridge-waveguide lasers emitting at 2.1 μm ", *Applied Physics Letters*, vol. 63, no. 24, pp. 3271-3272, 1993
- [Civis 05] S. Civis, V. Hork, J. Cihelka, T. Simecek, E. Hulicius, J. Oswald, J. Pangrac, A. Vicet, Y. Rouillard, A. Salhi, C. Alibert, R. Werner and J. Koeth "Room-temperature diode laser photoacoustic spectroscopy near 2.3 μm " *Appl Phys. B*, 81 (6), pp 857-861, 2005.

- [Clairotte 12] M. Clairotte, T.W. Adam, R. Chirico, B. Giechaskiel, U. Manfredi, M. Elsasser, M. Sklorz, P.F. DeCarlo, M.F. Heringa, R. Zimmermann, G. Martini, A. Krasenbrink, A. Vicet, E. Tournié, A.S.H. Prévôt, C. Astorga. » Online Characterization of Regulated and Unregulated Gaseous and Particulate Exhaust Emission from Two-Stroke Mopeds: A Chemometric Approach » *Analytica Chimica Acta*, Volume 717, 2 March 2012, Pages 28-38
- [Coldren 81] L. A. Coldren, B. I Miller, K. Iga, and J. A. Rentschler, “Monolithic two-section GaInAsP/InP active-optical resonator devices formed by reactive ion etching”, *Applied Physics Letters*, vol. 38, pp. 315-317, 1981
- [Coldren 84] L. A. Coldren, K. J. Ebeling, J. A. Rentschler, C. A. Burrus, and D. P. Wilt, “Continuous operation of monolithic dynamic-single mode coupled-cavity lasers”, *Applied Physics Letters*, vol. 44, pp. 358-370, 1984
- [Devenson 06] J. Devenson, D. Barate, O. Cathabard, R. Teissier, and A. N. Baranov. « Very short wavelength $\lambda=3.1-3.3 \mu\text{m}$ quantum cascade lasers » *Applied Physics Letters*, 89, 191115, 2006
- [Devenson 07] J. Devenson, O. Cathabard, R. Teissier, and A. N. Baranov « InAs/AlSb quantum cascade lasers emitting at 2.75–2.97 μm » *Applied Physics Letters* 91, 251102, 2007
- [Dong 10] L. Dong, A. A. Kosterev, D. Thomazy, F. K. Tittel. “QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance”, *Appl. Phys B*, 100 (3), 627-635, 2010
- [Faist 94] Jerome Faist, Federico Capasso, Deborah L. Sivco, Carlo Sirtori, Albert L. Hutchinson, Alfred Y. Cho « Quantum Cascade Laser » *Science* 22 Vol. 264 no. 5158 pp. 553-556 (1994)
- [Grau 05] M. Grau, C. Lin, O. Dier, C. Lauer and M.-C. Amann: “Room temperature operation of 3.26 μm GaSb-based type-I lasers with quaternary AlGaInAsSb barriers”, *Appl. Phys. Lett.* 87, 241104 (2005)
- [Hakki 1975] Hakki B., Paoli T « Gain spectra in GaAs double-heterostructure injection lasers » *JAP* 46 (3) pp 1299-1306 (1975)
- [Hamdi 10] A Hamdi, N Yacoubi, F Genty, Y Rouillard and A Vicet. « Paraffin oil thermal diffusivity determination using a photothermal deflection setup with a 2.3 μm pump: a first step towards methane detection » *J. of Physics : Conference Series* 214, 2010
- [Happ 01] T. D Happ, A. Markard, M. Kamp, J. L. Gentner, and A. Forchel, “InP-based short cavity lasers with 2D photonic crystal mirror”, *Electronics Letters*, 37(7): p. 428-429, 2001.
- [HITRAN 08] <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
- [Jackson 81] W.B.Jackson, N.M.Amer, A.C.Boccara, and D.Fournier. “Photothermal deflection spectroscopy and detection” *vol.20, No.8 applied optics* 1981
- [Jahjah 11]. Mise au point d’un système innovant de spectroscopie d’absorption multigaz par diode laser accordable dans le moyen infrarouge. *Thèse soutenue le 16 novembre 2011, Université Montpellier 2.*

[Jahjah 12a] M. Jahjah, A. Vicet and Y. Rouillard. « A QEPAS based methane sensor with a 2.35 μm antimonide laser » *Applied Phys B. Volume 106, Number 2, Pages 483-489, 2012.*

[Jahjah 12b] M. Jahjah, S. Moumdji, O. Gauthier-Lafaye, S. Bonnefont, Y. Rouillard and A. Vicet “Antimonide-based 2.3 μm photonic crystals coupled cavities lasers for CH_4 QEPAS”. *Electron Lett. 4 (5) pp 277 (2012)*

[Jahjah 12c] Mohammad Jahjah, Sofiane Belahsene, Lars Nähle, Marc Fischer, Johannes Koeth, Yves Rouillard and Aurore Vicet. Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a 3.38 μm antimonide DFB laser. *Optics Letters 37 (13) 15 july 2012*

[Joullié 03] Joullié, P. Christol, A. N. Baranov, and A. Vicet. GaSb-based mid-infrared 2-5 μm laser diodes. « Solid-State Mid Infrared Laser Sources », *Springer, Topics Appl. Phys., I. T. Sorokina and K. L. Vodopyanov (Eds), vol. 89, pp 1-61 (2003).*

[Kassi 06] S. Kassi, M. Chenevier, L. Gianfrani, A. Salhi, Y. Rouillard, A. Ouvrard, and D. Romanini. “Looking into the volcano with a Mid-IR DFB diode laser and Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy” *OPTICS EXPRESS Vol. 14, No. 23 / (2006)*

[Kesselmeier 99] J. Kesselmeier and M. Staudt « Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology » *Journal of Atmospheric Chemistry* **33**: 23–88, 1999.

[Kim 09] C. S. Kim, M. Kim, W. W. Bewley, J. R. Lindle, C. L. Canedy « Corrugated-sidewall interband cascade lasers with single-mode midwave-infrared emission at room temperature » *Appl. Phys. Lett. 95, 231103 (2009)*

[Kluczynski 2012] P. Kluczynski, M. Jahjah, L. Nahle, O. Axner, S. Belahsene, M. Fischer, J. Koeth, Y. Rouillard, J. Westberg, A. Vicet and S. Lundqvist. “Detection of acetylene impurities in ethylene and polyethylene manufacturing processes using tunable diode laser spectroscopy in the 3 μm range”. *Applied Phys B -105 (2) 427-43, 2011.*

[Kobayashi 80] N. Kobayashi, Horikoshi and Uemura, « Room temperature operation of the InGaAsSb/AlGaAsSb DH laser at 1.8 μm wavelength”, *Jpn., Journal of Applied Physics, vol. 19, pp. 30-32, 1980*

[Kogelnik 1972] H. Kogelnik and C.V. Shank “Coupled-wave theory of distributed feedback lasers” *Journal of applied physics* **43(5)**, p. 2327, 1972

[Kosterev 02] A.A. Kosterev, Y.A. Bakhirkin, R.F. Curl, F.K. Tittel, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy » *Opt. Lett. 27, 1902 (2002)*

[Kosterev 05a] A.A. Kosterev, F. K. Tittel, D. V. Serebryakov, A. L. Malinovsky and I. V. Morozov: “Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing”, *Rev. of Sc. Instr.* **76**, 043105 (2005)

[Li 11] Li J., Chen W. and Yu B. ‘Recent Progress on Infrared Photoacoustic Spectroscopy Techniques’ *Applied Spectroscopy Reviews*, **46**:440–471, 2011

[Liertz 12] M. Liertz, Li Ge, A. Cerjan, A. D. Stone, H. E. Türeci, and S. Rotter « Pump-Induced Exceptional Points in Lasers » *Phys. Rev. Lett.* **108**, 173901 (2012)

[Lin 04] C. Lin, M. Grau, O. Dier and M.-C. Amann, “Low threshold room-temperature continuous-wave operation of 2.24-3.04 μm GaInAsSb/AlGaAsSb quantum-well lasers”, *Applied Physics Letters*, 84-25, pp. 5088-5090, 2004

[Motosugui 80] G. Motosugui and T. Kagawa, «Liquid-phase epitaxial growth and characterization of AlGaAsSb lattice-matched to GaSb substrates», *Journal of Crystal Growth*, 49-1, pp. 102-108, 1980

[Moumdji 09] S. Moumdji, A. Larrue, D. Belharet, P. Dubreuil, S. Bonnefont, O. Gauthier-Lafaye, Y. Rouillard and A. Vicet. « 2.6 μm GaSb based photonic crystal coupled cavity lasers” *Electron. Lett.* 22nd October 2009 Vol. 45 No. 22

[Nicolas 1998] J. C. Nicolas, A. Baranov, Y. Cuminal, Y. Rouillard and C. Alibert. “Tunable diode laser absorption spectroscopy of carbon monoxide around 2.35 μm ”. *Appl. Opt.* 37 (33), pp 7906-7911, 1998.

[Nicolas 1998] J. C. Nicolas. Réalisation et utilisation de diodes lasers pour le détection du méthane vers 2,3 μm . Thèse, université Montpellier II, 1998.

[Ouvrard 05] Nouvelles sources lasers à base d’antimoniures pour l’application à l’analyse de traces de gaz dans le domaine spectral 2-2,5 μm . Thèse de l’Université Montpellier 2, soutenue le 27 septembre 2005.

[Petra 09] N. Petra, J. Zweck, A. A. Kosterev, S. E. Minkoff, D. Thomazy: “Theoretical analysis of a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor”, *Appl. Phys. B* 94, 673-680 (2009)

[Reboul 11] Reboul, J. R, Cerutti, L, Rodriguez, J. B, Grech, P, Tournie, « Continuous-wave operation above room temperature of GaSb-based laser diodes grown on Si » *Appl Phys Lett* 99 (12) 2011

[Revin 04] D. G. Revin L. R. Wilson D. A. Carder, and J. W. Cockburn, M. J. Steer, M. Hopkinson, and R. Airey, M. Garcia and C. Sirtori, Y. Rouillard, D. Barate, and A. Vicet. “Measurements of optical losses in mid-infrared semiconductor lasers using Fabry–Perot transmission oscillations” *J. Appl. Physics* 95 (12), 2004.

[Rouillard 01] Y. Rouillard, F. Genty, A. Perona, A. Vicet, D. A. Yarekha, G. Boissier, P. Grech, A. N. Baranov and C. Alibert. “Edge and vertical surface emitting lasers around 2.0-2.5 μm and their applications” *Philosophical Transactions, Mathematics, physical and engineering Sciences*, 359, p 581-599, 2001.

[Rouillard 05] Y. Rouillard, J. Angellier, A. Salhi, P. Grech and F. Chevrier, “GaInAsSb/AlGaAsSb laser diodes for the 2-3 μm range”, *Proceedings of SPIE*, 5738, pp. 120-129, 2005

[Rouillard 01] Y. Rouillard, F. Genty, A. Perona, A. Vicet, D. A. Yarekha, G. Boissier, P. Grech, A. N. Baranov, and C. Alibert, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 359, 581, 2001.

[Lin 04] C. Lin, M. Grau, O. Dier and M.-C. Amann, “Low threshold room-temperature continuous-wave operation of 2.24-3.04 μm GaInAsSb/AlGaAsSb quantum-well lasers”, *Applied Physics Letters*, 84-25, pp. 5088-5090, 2004

[Rouillard 08] Y. Rouillard, J. Angellier, A. Salhi, P. Grech and F. Chevrier, GaInAsSb/AlGaAsSb “Laser diodes for the 2-3 μm range”, *Proceedings of SPIE*, 5738, pp. 120-129, 2008.

[Salhi 04] A. Salhi, Y. Rouillard, J. Angellier, P. Grech and A. Vicet, “2.61 μm GaInAsSb/AlGaAsSb type I quantum well laser diodes with low threshold”, *Electronics Letters*, 40-7, pp. 424-425, 2004

[Salhi 06] Salhi Abdelmagid; Barat David; Romanini Daniele; et al. « Single-frequency Sb-based distributed-feedback lasers emitting at 2.3 μm above room temperature for application in tunable diode laser absorption spectroscopy » *APPLIED OPTICS* 45 (20) pp 4957-4965 2006

[Shterengas 08] L. Shterengas, G. Belenky, T. Hosoda, G. Kipshidze and S. Suchalkin: “Continuous wave operation of diode lasers at 3.36 μm at 12°C”, *Appl. Phys. Lett.* 93, 011103-3 (2008)

[Schilt 04] Stéphane Schilt, Aurore Vicet, Ralph Werner, Mario Mattiello, Luc Thévenaz, Abdelmajid Salhi, Yves Rouillard and Johannes Koeth “Application of antimonide diode lasers in photoacoustic spectroscopy”. *Spectrochimica Acta A*, 60, pp 3431-3436, 2004.

[Schilt 05] S. Schilt, J.-Ph. Besson and L. Thévenaz, “Methane monitoring by near infrared photoacoustic spectroscopy: The importance of relaxation phenomena » *J. Phys. IV France* 125 (2005) 7-10

[Sugitatsu 03] A. Sugitatsu and S. Noda, “Room temperature operation of 2D photonic crystal slab defect-waveguide laser with optical pump,” *Eletron. Lett.*, vol. 39, pp. 213-215, 2003.

[Teissier 03] R. Teissier, D. Barate, A. Vic D. A. Yarekha, C Alibert and A. N. Baranov, C. Becker, X Marcadet, M. Garcia and C. Sirtori. “InAs/AlSb quantum cascade lasers operating at 6.7 μm ”. *Electronics letters vol39 (17)* , 2003.

[Teissier 04] R.Teissier, D.Barate, A.Vicet, C.Alibert, and A.N.Baranov, X. Marcadet, C. Renard, M. Garcia, and C. Sirtori, D.Revin and J.Cockburn .”Room temperature operation of InAs/AlSb quantum cascade lasers” *Applied Phys. Letter*, 85 (2), pp 167-169, 2004.

[Tsang 83] W. T. Tsang, N. A. Olsson, and N. A. Logan, J. A. Ditznberger, I. P. Kaminow, and J.-S. Ko, “Single-longitudinal mode performance characteristics of cleaved-coupled-cavity lasers,” *Applied Physics Letters*, vol. 43, pp. 1003-1005, 1983

[Turner 98] G.W. Turner, H.K. Choi and M.J. Manfra, « Ultralow-threshold (50 A/cm²) strained single-quantum-well GaInAsSb/AlGaAsSb lasers emitting at 2.05 μm », *Applied Physics Letters*, 72-8 pp. 876-878, 1998

[Vicet 00] A.Vicet, J.-C. Nicolas, F. Genty, Y. Rouillard, E. M. Skouri, A. N. Baranov and C. Alibert “Room temperature GaInAsSb/GaSb quantum well laser for tunable diode laser absorption spectroscopy around 2.36 μm ”. *IEE Proc. Optoelectron. Vol 147, n°3, p1-5, 2000*

[Vicet 02] A.Vicet, D. A.Yarekha, A. Perona, Y. Rouillard, S. Gaillard, A. N. Baranov. “Trace Gas Detection With Antimonide-Based Quantum-Well Diode Lasers” *Spectrochimica Acta A, Vol 58a (11)*, pp2405-2412, 2002.

[Vicet 03] A. Vicet, D. A. Yarekha, A. Ouvrard, R. Teissier, C. Alibert and A. N. Baranov. Tunability of antimonide-based laser diodes and experimental evaluation of thermal resistance. *IEE Proceedings of Optoelectronics, Vol 150 (4), pp310-313, 2003.*

[Vicet 11] A. Vicet, B. Cousin, M. Jahjah, Y. El Kaim, Y. Rouillard, B. Jaillard. Bidirectional antimonide laser diodes: application to the development of an infrared probe based on absorption spectroscopy *Applied Phys B, Volume: 104 Issue: 1 Pp 199-206, 2011*

[Walker 85] Walker RG. « Simple and accurate loss measurement technique for semiconductor optical wave-guides » *ELECTRONICS LETTERS 21 (13) pp 581-583 1985*

[Werle 93] P. Werle, R. Mucke, F. Slemr « The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) ». *Appl. Phys. B 57, 131-139 (1993)*

[Xue 09] Liang Xue, S. R. J. Brueck, and R. Kaspi “Widely tunable distributed-feedback lasers with chirped gratings”, *Applied Physics Letters 94, 161102 2009*

[Wilk 00] Wilk A; El Gazouli M; El Skouri M; et al. « Type-II InAsSb/InAs strained quantum-well laser diodes emitting at 3.5 μm » *APPLIED PHYSICS LETTERS 77 (15) pp 2298-2300 2000*

[Yarekha 00] D. A. Yarekha, A. Vicet, A. Perona, G. Glastre, B. Fraisse, Y. Rouillard, E. M. Skouri, G. Boissier, P. Grech, A. Joullié, C. Alibert et A. N. Baranov. “High efficiency GaInAsSb/GaSb type-II quantum well continuous wave lasers”. *Semicond. Sci. Technol. 15, p390-394, 2000.*

[Yi 12] H. Yi, W. Chen, X. Guo, K. Liu, T. Tan, W. Zhang and X. Gao « An acoustic model for microresonator in on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy » *Applied Phys. B, online 3 april 2012*

[Zeninari 04] V. Zeninari, A. Vicet, B. Parvitte, L. Joly and G. Durry. “In situ sensing of atmospheric CO₂ with laser diodes near 2.05 μm : a spectroscopic study”. *Infrared Physics and Technology, 45, pp 229-237, 2004*