

## THESE

Pour obtenir le grade de

### Docteur de l'Université Montpellier II

Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes  
Discipline : Electronique, Composants et Systèmes

~

# Mesures de traces de gaz par spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables. Application à la surveillance de l'environnement.

~

Présentée et soutenue publiquement  
Par

**Tong NGUYEN BA**

Le 05 Décembre 2014

## JURY

<b>Emmanuel LE CLEZIO</b>	<b>Professeur, IES-Montpellier</b>	<b>Président</b>
<b>Bertrand PARVITTE</b>	<b>Professeur, GSMA-Reims</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Christophe DAUSSY</b>	<b>Maître de conférences, LPL-Paris</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Eric TOURNIE</b>	<b>Professeur, IES-Montpellier</b>	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>Aurore VICET</b>	<b>Maître de conférences, IES-Montpellier</b>	<b>Directrice de Thèse</b>
<b>Weidong CHEN</b>	<b>Professeur, LPCA-Dunkerque</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Meriam TRIKI</b>	<b>Chef de projet R&amp;D, TWT-Montpellier</b>	<b>Invitée</b>



## THESE

Pour obtenir le grade de

### Docteur de l'Université Montpellier II

Ecole Doctorale : Information, Structures et Systèmes  
Discipline : Electronique, Composants et Systèmes

~

# Mesures de traces de gaz par spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables. Application à la surveillance de l'environnement.

~

Présentée et soutenue publiquement  
Par

**Tong NGUYEN BA**

Le 05 Décembre 2014

## JURY

<b>Emmanuel LE CLEZIO</b>	<b>Professeur, IES-Montpellier</b>	<b>Président</b>
<b>Bertrand PARVITTE</b>	<b>Professeur, GSMA-Reims</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Christophe DAUSSY</b>	<b>Maître de conférences, LPL-Paris</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Eric TOURNIE</b>	<b>Professeur, IES-Montpellier</b>	<b>Directeur de Thèse</b>
<b>Aurore VICET</b>	<b>Maître de conférences, IES-Montpellier</b>	<b>Directrice de Thèse</b>
<b>Weidong CHEN</b>	<b>Professeur, LPCA-Dunkerque</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Meriam TRIKI</b>	<b>Chef de projet R&amp;D, TWT-Montpellier</b>	<b>Invitée</b>



## Résumé

Le besoin d'analyse de gaz à l'état de traces s'est accentué ces dernières années en raison des préoccupations du public et de l'industrie sur des questions telles que le contrôle des émissions de polluants atmosphériques, la surveillance de l'environnement au sens large, la santé et la sécurité au travail. Il est donc nécessaire de posséder des instruments de détection sélectifs, sensibles et capables d'effectuer une mesure directe en temps réel. La fiabilité des systèmes de mesure est également un critère important et, selon l'application envisagée, s'ajoute aussi le besoin de miniaturisation pour aller vers des microsystèmes permettant le développement de dispositifs portables pour des opérations sur site.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est situé dans ce contexte et porte sur l'étude et la mise au point d'un système sensible, efficace et assez simple à mettre en œuvre permettant de réaliser des mesures de traces de gaz sélectives, en temps réel et in-situ. Ce système est basé sur la spectroscopie d'absorption par quartz (QEPAS, Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectrocopy) qui consiste en la mesure d'une onde acoustique générée après la relaxation non-radiative des molécules excitées par l'absorption de la lumière modulée émise par des diodes laser accordables, à l'aide d'un diapason à quartz (QTF). Le fonctionnement des sources lasers accordables et du QTF ainsi que différentes configurations du spectrophone (association du micro-résonateur et du QTF) utilisés dans cette technique QEPAS sont détaillés. Une modélisation de l'onde acoustique et de la réponse du capteur est également proposée. Deux dispositifs ont été réalisés. Le premier, nommé banc QEPAS prototype, est dédié à la mesure de l'éthylène avec une diode laser DFB émettant à 3,32 µm. Le second dispositif est une nouvelle version de capteur QEPAS, plus compacte que des dispositifs existant actuellement, dans laquelle il est possible de placer tout type de diode laser commerciale montée dans des supports de type T0xx. Ce banc compact est utilisé pour la mesure de méthane avec notamment une diode laser DFB émettant à 3,26 µm.

Mots clés : Spectroscopie photoacoustique par quartz, effet piézoélectrique, diodes laser accordables, analyse de gaz, méthane, éthylène.



# Abstract

The need for trace gas analysis has increased in recent years due to an important concern of the public and industry on issues such as the control of emissions of air pollutants, environmental monitoring, health and security. It is therefore necessary to have the trace gas sensors able of high selectivity, sensitivity and a direct measurement in real time. The reliability of the measurement systems is also an important criterion, depending on the intended application, the need to move towards miniaturization of microsystems for the development of portable devices for on-site operations is also interesting.

This thesis is in this context and focuses on the study and development of a sensitive, efficient and simple setup to make selective, *in-situ* and in real time measurements of trace gases. This system is based on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) which consists on the measurement of an acoustic wave generated by the non-radiative relaxation of the excited molecules after light absorption, with a quartz tuning fork (QTF). The operation of tunable laser sources, of QTF and different spectrophone configurations (combination of the micro-resonator and QTF) used in QEPAS technique are detailed. A model of the acoustic wave and the response of the sensor are also proposed. Two devices have been designed. The first one is a QEPAS prototype bench, dedicated to the measurement of ethylene with a DFB laser diode emitting at 3.32  $\mu\text{m}$ . The second device is a new version of QEPAS sensor that is more compact than the currently existing devices and where it is possible to place any type of commercial laser diode. This compact bench is used for methane measurement with a DFB laser diode emitting at 3.26  $\mu\text{m}$ .

Keywords: QEPAS, piezoelectric effect, laser, gas detection, methane and ethylene



## Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été effectué à l'université Montpellier II au sein de l'équipe « Composants à NANOstructures pour le Moyen InfraRouge » (NANOMIR) de l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES), sans laquelle il n'aurait pu être mené à bien. Mes remerciements iront naturellement aux membres de cette équipe.

Je tiens avant tout, à remercier très sincèrement à mon directeur de thèse Monsieur Eric TOURNIE, Professeur à l'université Montpellier II, qui a eu l'extrême amabilité de m'accueillir au sein de l'équipe NANOMIR. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour le soutien qu'il m'a témoigné et pour les conseils et encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer ainsi que pour ses interventions indispensables pour rendre ma soutenance parfaite.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse Madame Aurore VICET, Maître de conférences à l'université Montpellier II, pour m'avoir recruté et avoir dirigé ma thèse ainsi que pour la qualité et la quantité des connaissances qu'elle m'a transmises. Je lui adresse également toute ma reconnaissance pour ses conseils, ses encouragements, son soutien et sa forte présence aux moments difficiles. C'est grâce aux conditions particulièrement favorables qu'elle a créé que j'ai pu entreprendre ce travail.

Je remercie tout particulièrement Madame Meriam TRIKI, chef de projet R&D de la société Terahertz Waves Technologies à Montpellier, pour avoir accepté de faire partie du jury et pour sa précieuse contribution à ce travail de thèse, et sans qui une grande partie des résultats présentés ici n'auraient pu être obtenus. Son dynamisme, sa patience et sa bonne humeur ont contribué autant à l'avancement de mon travail qu'à ma formation scientifique.

Je suis profondément reconnaissant à l'égard de Messieurs Bertrand PARVITTE, Professeur à l'université de Reims Champagne-Ardenne, et Christophe DAUSSY, Maître de conférences à l'université Paris 13, qui ont aimablement accepté de faire partie du jury en qualité de rapporteur. Je les remercie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour la lecture rigoureuse et les suggestions pertinentes et constructives.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Weidong CHEN, Professeur à l'université du Littoral Côte d'Opale, pour sa participation à ce jury en tant qu'examinateur. Je lui remercie également pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail à travers notre collaboration et pour ses conseils, ses remarques. Ses travaux ont été pour moi une source importante d'inspiration et de référence.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Emmanuel LE CLEZIO, Professeur à l'université Montpellier II, pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui sont impliquées dans ce travail : Monsieur Guilhem DESBROSSES pour l'intérêt qu'il a porté à l'expérience des émissions d'éthylène; Monsieur Jean-Marc ANIEL et Fabrice CANO pour la réalisation des pièces avec une très grande précision et professionnalisme; Monsieur Alain PORTAL pour la réalisation des cartes

électroniques; Monsieur Pierre GRECH pour avoir monté un grand nombre de diodes lasers et ses consignes concernant l'utilisation des bouteilles de gaz et Monsieur Yves ROUILLARD pour la participation à la préparation de ma soutenance.

Je remercie également tous les membres de l'équipe, anciens et présents, pour l'ambiance joyeuse et conviviale régnant au sein de l'équipe dans laquelle j'ai passé trois années inoubliables. Merci à Anne, Karine et Jean-Marc pour tous les déjeuners que nous avons passés ensemble et pour les conseils pratiques de la vie quotidienne. Merci à Marie, Guillaume, Quentin, Michael et tous les autres que j'ai oublié de citer ici pour les discussions et les rigolades ainsi que les sorties que nous avons eues ensemble.

Je remercie aussi bien sûr mes amis tout au long de cette aventure : « chị Hiếu » qui m'a accompagné dès mon arrivée en France; « anh Quang » qui m'a soutenu et encouragé à aller vers la recherche scientifique; « chị Thảo », « em Trúc » et « anh Tuân – chị Oanh » qui m'ont offert les sentiments familiaux; et les membres de « Montpellier football team » ainsi que tous mes amis qui seraient nombreux à citer mais impossible de les oublier. Je veux vous remercier infiniment pour votre soutien ainsi que votre sincère amitié pendant les années que j'ai passé parmi vous à Montpellier. C'est grâce à vous que mon séjour en France fut une belle expérience.

J'adresse particulièrement mes plus vif remerciements à mon oncle Thắng Nguyễn pour m'avoir, d'abord, donné la chance de continuer et soutenu mes études supérieures en France.

Enfin, j'en profite pour adresser un immense merci à ma famille pour le soutien et les encouragements dans chaque étape de ma vie. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amour et de ma gratitude. Ce sont toujours eux qui sont les plus précieux dans ma vie !

# Table de matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Références .....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre 1.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>8</b>
1.1    Détection du méthane .....	10
1.2    Détection de l'éthylène.....	12
<b>2. La spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables.....</b>	<b>13</b>
2.1    Principe de la SDLA .....	13
2.2    Mesure du coefficient d'absorption.....	16
2.2.1    L'intensité des raies.....	16
2.2.2    Concentration des gaz .....	17
2.2.3    Profil de raie d'absorption.....	18
2.2.3.1    Profil Doppler.....	18
2.2.3.2    Profil Lorentzien .....	18
2.2.3.3    Profil de Voigt .....	19
2.2.3.4    Simulation numérique .....	20
2.3    Les techniques de la SDLA .....	22
2.3.1    Technique d'absorption directe .....	22
2.3.2    Spectroscopie par modulation .....	23
2.3.2.1    Modulation en fréquence (FMS) .....	25
2.3.2.2    Modulation en longueur d'onde (WMS).....	26
2.3.2.3    Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM) .....	28
2.3.3    Spectroscopie à mesure de décroissance d'énergie dans une cavité résonante (CDRS).....	29
2.3.4    Spectroscopie photoacoustique (SPA) .....	30
2.3.5    Evaluation des techniques de la SDLA .....	32
<b>3. Conclusion.....</b>	<b>33</b>
<b>Références .....</b>	<b>35</b>

<b>Chapitre 2.....</b>	<b>41</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>42</b>
<b>2. Diode laser : principe de base.....</b>	<b>42</b>
2.1    Emission et absorption de photons.....	42
2.2    Fonctionnement d'un laser .....	43
2.2.1    Milieu d'amplificateur et source de pompage .....	43
2.2.2    Cavité résonnante .....	44
2.2.2.1    Condition sur le gain .....	45
2.2.2.2    Condition sur la phase .....	45
<b>3. Lasers à semi-conducteur .....</b>	<b>47</b>
3.1    Filières matériaux à semi-conducteur .....	47
3.2    Zones actives .....	49
3.2.1    Puits quantiques.....	49
3.2.2    Structure des lasers émettant vers 2,3 µm et 3,3 µm.....	50
3.3    Epitaxie par jets moléculaires .....	52
3.4    Propriétés spécifiques des diodes laser pour l'analyse de gaz .....	54
3.4.1    Un fonctionnement en régime continu à pression et à température ambiante.....	55
3.4.2    Une accordabilité suffisante .....	55
3.4.3    Une émission monochromatique .....	55
<b>4. Caractérisation des diodes laser accordables .....</b>	<b>59</b>
4.1    Caractérisation électrique .....	59
4.2    Caractérisation optique.....	61
4.2.1    Détermination du rendement quantique différentiel .....	61
4.2.2    Détermination de la température caractéristique .....	62
4.3    Cartographie d'absorption du gaz .....	63
4.4    Caractérisation spectrale .....	64
4.4.1    Accordabilité en courant .....	64
4.4.2    Accordabilité en température .....	65
4.5    Mesure de la résistance thermique .....	66
<b>5. Conclusion.....</b>	<b>67</b>
<b>Références .....</b>	<b>69</b>

<b>Chapitre 3.....</b>	<b>73</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>74</b>
<b>2. Effet de la relaxation moléculaire sur le signal photoacoustique .....</b>	<b>76</b>
<b>3. Etude du diapason à quartz.....</b>	<b>82</b>
3.1    Le résonateur .....	83
3.2    Propriétés électriques du QTF .....	87
3.2.1  Modèle électrique équivalent du QTF.....	87
3.2.2  Facteur de qualité .....	88
3.2.3  Mesures expérimentales des paramètres électriques du QTF .....	89
3.2.4  Modélisation de la réponse fréquentielle du QTF.....	92
3.2.5  Bruit du QTF .....	92
3.2.6  Etude et modélisation de la réponse du QTF sous excitation d'une source acoustique.....	93
3.2.6.1  Modélisation de la pression de l'onde acoustique.....	93
3.2.6.2  Modélisation du déplacement des fourches du QTF .....	96
<b>4. Système spectrophone .....</b>	<b>99</b>
4.1    On-beam QEPAS .....	99
4.2    Off-beam QEPAS.....	105
<b>5. Revue des molécules détectées par QEPAS .....</b>	<b>110</b>
<b>6. Stabilité de la mesure .....</b>	<b>113</b>
6.1    Calcul de la variance d'Allan .....	113
6.2    Simulation de la variance d'Allan .....	114
<b>7. Comparaison de quelques techniques de spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables.....</b>	<b>116</b>
<b>8. Conclusions .....</b>	<b>117</b>
<b>Références .....</b>	<b>119</b>
<b>Chapitre 4.....</b>	<b>125</b>
<b>1. Introduction .....</b>	<b>126</b>
<b>2. Dispositif expérimental .....</b>	<b>126</b>
2.1.1  Partie optique.....	127
2.1.2  Partie électronique.....	128

2.1.2.1	Alimentation, régulation et modulation de la diode laser .....	128
2.1.2.2	La détection 2f du signal .....	128
<b>3.</b>	<b>Banc QEPAS prototype : détection d'éthylène .....</b>	<b>129</b>
3.1	Design du banc QEPAS prototype .....	129
3.2	Propriétés de la diode laser DFB émettant à 3325 nm .....	131
3.3	Conditions expérimentales .....	133
3.4	Résultats obtenus.....	134
3.4.1	Effet des micro-résonateurs sur la réponse du QTF .....	134
3.4.2	Courbe de calibration .....	135
3.4.3	Stabilité de la mesure .....	136
3.4.4	Mesure de l'éthylène émis par un échantillon biologique.....	137
<b>4.</b>	<b>Capteur compact, détection de méthane : première version .....</b>	<b>139</b>
4.1	Design de la première version du capteur compact.....	139
4.2	Propriété de la diode laser .....	141
4.3	Conditions expérimentales .....	142
4.4	Résultats .....	142
<b>5.</b>	<b>Capteur compact, détection de méthane : seconde version.....</b>	<b>144</b>
5.1	Conditions expérimentales .....	146
5.2	Résultats .....	147
5.2.1	Résultat sans micro-résonateur.....	147
5.2.2	Résultat avec 1 micro-résonateur .....	148
<b>6.</b>	<b>Evaluation de deux version du système QEPAS compact réalisé.....</b>	<b>151</b>
<b>7.</b>	<b>Conclusion .....</b>	<b>152</b>
	<b>Références .....</b>	<b>153</b>
	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>157</b>

---

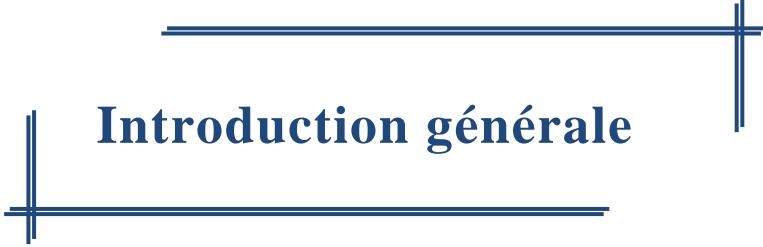
Table de matières

---

---

Table de matières

---



## **Introduction générale**



Le besoin d'analyse de gaz à l'état de traces s'est accentué ces dernières années en raison des préoccupations du public et de l'industrie sur des questions comme le contrôle des émissions de polluants atmosphériques, la santé ou encore la sécurité au travail. La mise au point de systèmes de mesure de traces de gaz, en temps réel, fiables, à bas coût tout en ayant une longue durée de vie, est un enjeu économique crucial tant sur le plan écologique qu'industriel.

Le travail présenté dans ce manuscrit est typique de ce contexte et s'insère dans deux projets : le projet intégré « Observation pour l'environnement et le vivant » du labex NUMEV (Solutions Numérique, Matérielles et Modélisation pour l'environnement) [1] et le projet NexCILAS (Next generation of Compact Infrared Laser based Sensor for environmental monitoring) [2]. Le premier projet met en place un groupe interdisciplinaire capable d'intervenir sur l'élaboration de systèmes-capteurs, de vecteurs de spatialisation (drones, satellites) pour accéder à différents degrés d'observation de l'environnement et des écosystèmes. Dans le cas de cette thèse, il s'agit de la collaboration entre deux laboratoires de Montpellier, l'Institut d'Electronique et des Systèmes (IES) et le Laboratoire des Symbioses Tropicales et Méditerranéennes (LSTM). Le deuxième projet, subventionné par un ANR blanc international, est une collaboration entre l'IES de Montpellier (France) - fabrication des lasers et développement du protocole de mesure de la spectroscopie photoacoustique par quartz (QEPAS), le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de Dunkerque (France) – développement du protocole QEPAS et d'autres protocoles de la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables (SDLA), et le Laser Science Groupe (LSG) de Houston (Etats-Unis) - développement de QEPAS et autres protocoles de mesure SDLA.

L'objectif de cette thèse est de développer un dispositif compact basé sur la spectroscopie photoacoustique par quartz (QEPAS), technique dérivée de la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables (SDLA). La SDLA est une méthode de mesure optique permettant d'identifier et de mesurer l'absorption des espèces gazeuses en se basant sur l'interaction de la lumière émise par une diode laser accordable avec des molécules gazeuses à analyser. Les diodes laser utilisées sur ce dispositif sont des sources lasers accordables [3] réalisées au laboratoire. L'IES travaille en effet depuis de nombreuses années sur la recherche et le développement des différents types de sources lasers accordables à base d'antimoniures, capable d'émettre dans une large gamme de longueur d'onde de 2 à 20 µm. Le moyen infrarouge, particulièrement de 2 à 5 µm, est une région spectralement riche pour la mesure de traces de gaz, où se trouvent des bandes d'absorption à forte intensité de plusieurs espèces gazeuses d'intérêt industriel ou environnemental. On y trouve par exemple des gaz à effet de serre comme le méthane ( $\text{CH}_4$ ) ou le dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ), des phytohormones comme l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), des gaz domestiques comme le méthanal ( $\text{H}_2\text{CO}$ ), l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), ou des gaz nocifs comme le monoxyde de carbone (CO), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF) [4]. Dans cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'éthylène et au méthane. Le méthane est un gaz à effet de serre qui contribue considérablement au réchauffement de la planète. Sa concentration atmosphérique a enregistré une augmentation importante de l'ordre de 150%, passant de 0,772 ppmv en 1750 à environ 1,803 ppmv à l'heure actuelle [5]. L'éthylène est, d'une part,

un gaz d'intérêt industriel car il est le produit pétrochimique le plus fabriqué dans le monde. D'autre part, c'est également un gaz d'intérêt biologique parce qu'en tant que régulateur de croissance des plantes, l'éthylène intervient dans de multiples processus biologiques [6]–[8].

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, après une description des principales sources émettrices d'éthylène et de méthane, un rappel des principes fondamentaux de la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables (SDLA) sera présenté et se terminera par la présentation de quelques méthodes spectroscopiques issues de la SDLA et la discussion des avantages ainsi que des limites de chacune.

Le deuxième chapitre décrira les sources lasers accordables utilisées dans la technique SDLA. Après un état de l'art des diodes laser infrarouges, les structures des diodes laser à base d'antimoniure émettant à 2,3 et à 3,3 µm, fabriquées à l'IES seront présentées. Les pré-requis exigibles des diodes laser pour une application dédiée à la détection de gaz ainsi que les différentes méthodes de caractérisation permettant de vérifier leurs propriétés seront également exposés.

Le troisième chapitre sera consacré à l'explication du principe de base et, des notions fondamentales la technique QEPAS. Le fonctionnement du diapason à quartz (QTF), l'élément fondamental du dispositif, sera présenté. Une modélisation permettant de quantifier le courant généré par le QTF, dû aux déplacements de ses fourches lors d'une excitation par une onde acoustique sera ensuite proposée. Différentes configurations du spectrophone utilisées dans la technique QEPAS seront également détaillées.

Le dernier chapitre consistera en la description des différents démonstrateurs réalisés au cours de cette thèse. Le premier dispositif, nommé banc QEPAS prototype, sera dédié à la mesure d'éthylène avec une diode laser DFB émettant à 3,325 µm. Puis, deux versions d'un second dispositif, le banc QEPAS compact, seront utilisées pour la mesure de méthane avec une diode laser Fabry-Pérot à 2,3 µm et une diode laser DFB à 3,26 µm, respectivement. Les performances et les limites de détectivité de chaque dispositif seront évaluées et discutées.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui fera la synthèse de tout ce travail et présenterons les perspectives de recherche permettant éventuellement d'améliorer le système développé.

## Références

- [1] M. Robert, “Projet intégré : Observation pour l’environnement et le vivant,” *Rapp. du labex NUMEV*, pp. 7–9, 2010.
- [2] A. Vicet, “Capteurs lasers infrarouges de prochaine génération pour les mesures environnementales,” *Proj. ANR Blanc NexCILAS Int. I - SIMI 9 - Sci. l’ingénierie, matériaux, procédés, énergie ANR-11-NS09-0002*, 2011.
- [3] L. Naehle, S. Belahsene, M. V. 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.*, vol. 47, no. 1, pp. 46–47, 2011.
- [4] A. Vicet, “Etude et réalisation d’un analyseur multigaz à diodes lasers accordables,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2001.
- [5] P. C. France, J. Willem, P. Friedlingstein, and G. Munhoven, “Carbon and Other Biogeochemical Cycles,” *Rep. Intergov. Panel Clim. Chan*, p. 493, 2013.
- [6] F. Vandenbussche, I. Vaseva, K. Vissenberg, and D. Van Der Straeten, “Ethylene in vegetative development: a tale with a riddle,” *New Physiol.*, vol. 194, no. 4, pp. 895–909, 2012.
- [7] L. A. Chaves Soares and P. C. De Mello-Farias, “Ethylene and fruit ripening : From illumination gas to the control of gene expression , more than a century of discoveries,” *Genet. Mol. Biol.*, vol. 515, no. 3, pp. 508–515, 2006.
- [8] N. M. Villarreal, C. A. Bustamante, P. M. Civello, and G. A. Martínez, “Effect of ethylene and 1-MCP treatments on strawberry fruit ripening.,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 4, pp. 683–9, 2010.



## Chapitre 1

Mesures de traces de gaz par  
diodes laser accordables

## 1. Introduction

Le besoin d'analyse de gaz à l'état de traces s'est accentué ces dernières années en raison des préoccupations du public et de l'industrie pour des questions telles que le contrôle des émissions de polluants atmosphériques, la santé et la sécurité au travail. Il est donc nécessaire de posséder des instruments de détection sélectifs, sensibles et capables d'effectuer une mesure directe en temps réel. La fiabilité des systèmes de mesure est également un critère important et, selon l'application envisagée, s'ajoute aussi le besoin de miniaturisation pour aller vers des microsystèmes permettant le développement de dispositifs portables pour des opérations sur site.

Les méthodes de mesure conventionnelles, qui sont basées sur différents processus physico-chimiques (la chromatographie en phase gazeuse, la chimiluminescence, l'ionisation de flamme, colorimétrie...), ne répondent souvent pas à ces attentes parce qu'un ou plusieurs des critères requis (sélectivité, sensibilité, temps de mesure, usure...) ne sont pas remplis. La plupart de ces méthodes nécessitent de nombreuses manipulations sur l'échantillon gazeux à mesurer, elles sont parfois longues à mettre en œuvre et une mesure en continu est difficile à réaliser. Certaines autres, comme la chromatographie en phase gazeuse combinée avec l'ionisation de flamme, offrent une excellente sensibilité et sélectivité, mais ce système est limité aux gaz permanents (gaz résistants à la liquéfaction) et à certains nombre de gaz minéraux (molécules de gaz ne comprenant pas d'atome de carbone) et composés organiques [1]. Ces systèmes sont surtout encombrants et ne peuvent pas être envisagés comme des instruments portables.

Ceci a conduit au développement de la méthode de spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables (SDLA ou TDLAS pour Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) considérée de nos jours comme la méthode pouvant répondre au mieux aux critères cités précédemment, pourvu que l'on dispose des lasers adéquats. Cette technique est basée sur l'interaction, à l'échelle microscopique, de la lumière et des molécules gazeuses à analyser.

Chaque molécule absorbe à certaines longueurs d'ondes le rayonnement qu'elle reçoit. Le spectre résultant est « l'empreinte digitale » de cette molécule. La concentration de cette molécule est directement proportionnelle à la quantité d'énergie absorbée [2].

Pour la détection de trace de gaz dans l'air ambiant par la SDLA, le moyen infrarouge (MIR) qui couvre les domaines spectraux de 2 à 5  $\mu\text{m}$  est très convoité car il s'agit d'une zone où se trouvent des bandes d'absorption à forte intensité de plusieurs espèces gazeuses (Figure 1).

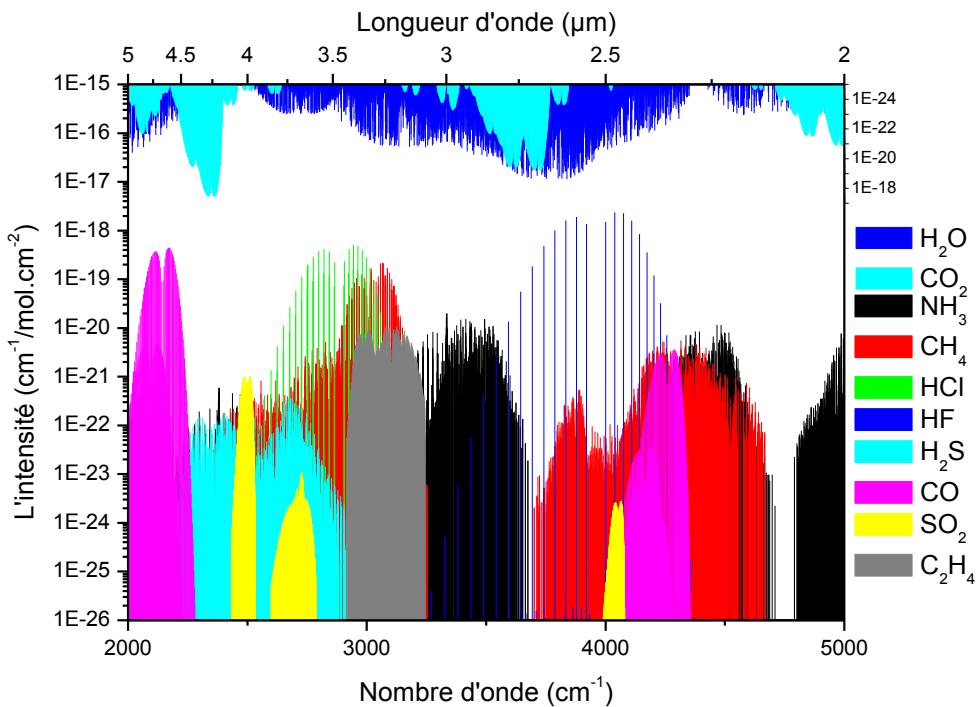


Figure 1 : Intensité des raies d'absorption de gaz entre 2 et 5  $\mu\text{m}$ . La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont portés en échelle inverse [database Hitran 2012]

On s'aperçoit que de nombreuses molécules d'intérêt industriel ou environnemental présentent des raies dans cette région :  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Cependant, il y a également la vapeur d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) présents en grande quantité dans l'air ambiant (jusqu'à 50000 ppmv pour  $\text{H}_2\text{O}$  et 394 ppmv pour  $\text{CO}_2$ ) et qui possèdent des raies d'absorptions très intenses, ce qui peut perturber la mesure des autres espèces gazeuses en cas d'interférences. Il est donc préférable de faire la mesure dans des fenêtres de transparence de l'atmosphère (FTA) autour de 2,3  $\mu\text{m}$  et de 4  $\mu\text{m}$ , où le rayonnement laser est peu ou pas absorbé par la vapeur d'eau ou le  $\text{CO}_2$ . Par ailleurs, la technique SDLA est d'autant plus sensible lorsque l'on augmente la longueur d'onde où l'intensité de raie d'absorption est plus intense car elle correspond aux bandes fondamentales des niveaux ro-vibrationnels.

Le travail présenté dans ce manuscrit est consacré au développement des capteurs de gaz compacts dédiés à la mesure de plusieurs espèces gazeuses d'intérêt environnemental et

biologique, le méthane et l'éthylène. L'intérêt de détection de ces deux gaz sera explicité dans la partie suivante.

## 1.1 Détection du méthane

Le méthane ( $\text{CH}_4$ ) est un hydrocarbure et le composant principal du gaz naturel. Il est également un gaz à effet de serre (GES) qui absorbe le rayonnement infrarouge renvoyé par la surface terrestre et contribue considérablement au réchauffement de la planète lors d'une augmentation de sa concentration dans l'atmosphère. Les émissions mondiales de méthane d'origine anthropique ont été estimées en 2010 à 6 875 millions de tonnes en équivalent  $\text{CO}_2$  [3]. La tonne d'équivalent  $\text{CO}_2$  est en effet le produit de la quantité (en tonne) d'un GES et son potentiel de réchauffement global (PRG). Ce dernier est un coefficient permettant de comparer l'effet sur le réchauffement climatique d'un GES par rapport à celui du  $\text{CO}_2$  dont le PRG vaut 1 sur une période de 100 ans. Le PRG de méthane sur une période de 100 ans est 28 [4], les émissions de méthane en 2010 étaient donc environ 246 millions de tonnes. La majeure partie des émissions de méthane provient des activités agricoles liées à la fermentation entérique avec 28% des émissions. Les installations pétrolières et gazières sont aussi des sources importantes de méthane avec 24 % des émissions. On peut également observer l'existence de sources significatives liées à la décomposition des déchets organiques dans les sites d'enfouissement et dans certains systèmes de traitement des eaux usées, ainsi qu'à la production et transport du charbon. Les principales sources d'émission de méthane sont montrées dans la Figure 2.

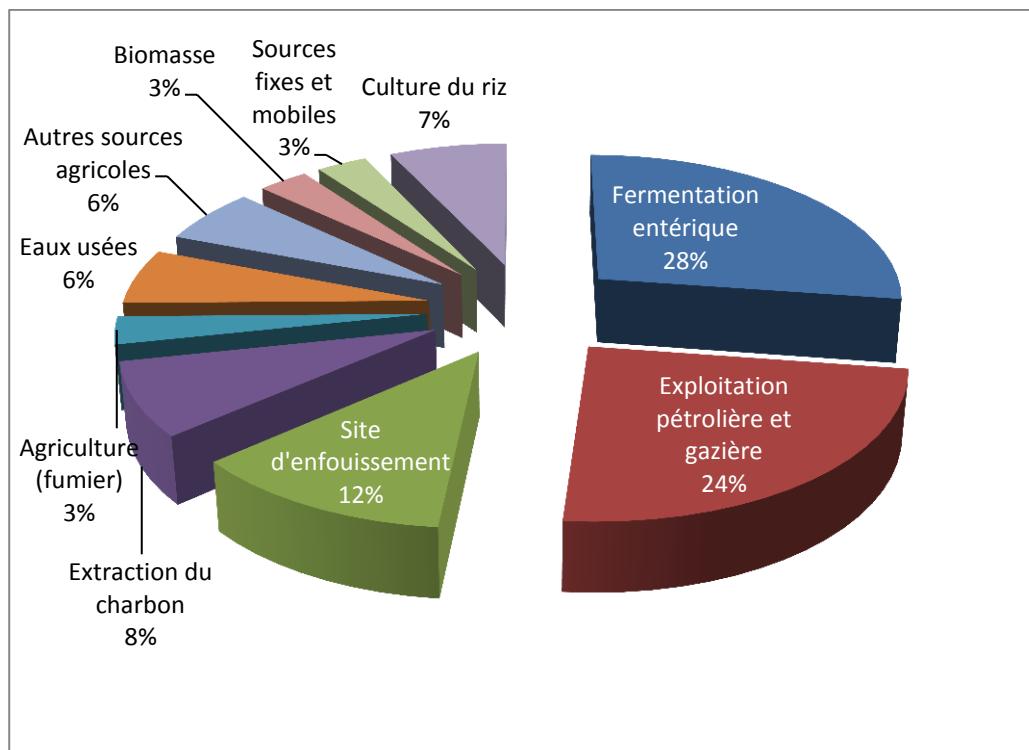


Figure 2 : Estimation des émissions mondiales de méthane d'origine anthropique selon la source en 2010 [3].

Le méthane est considéré comme le 2<sup>ème</sup> gaz à effet de serre en importance après le CO<sub>2</sub> et son émission représente 14% des émissions mondiales de gaz à effet de serre. Bien que la concentration dans l'air ambiant du méthane soit très inférieure à celle du CO<sub>2</sub>, son potentiel de réchauffement planétaire est beaucoup plus fort. A quantité égale, le méthane est 84 fois plus puissant que le CO<sub>2</sub> sur 20 ans, et 28 fois sur un siècle [4]. En effet, le méthane a une durée de vie courte, de l'ordre de 12 ans, son pouvoir de réchauffement est bien plus fort dans les premières années qui suivent son dégazage. Par conséquent, l'effet sur le réchauffement des émissions de méthane dans l'atmosphère à ce jour est équivalent à près de 60% à l'effet du CO<sub>2</sub>.

Le méthane a également enregistré l'augmentation la plus importante parmi les trois principaux gaz à effet de serre, comme représenté dans la Figure 3. Sa concentration atmosphérique a atteint en 2011 environ 1803 ppbv contre environ 772 avant 1750, soit une hausse de 150%. Pendant le même temps, celle du CO<sub>2</sub> n'a augmenté que 40%.

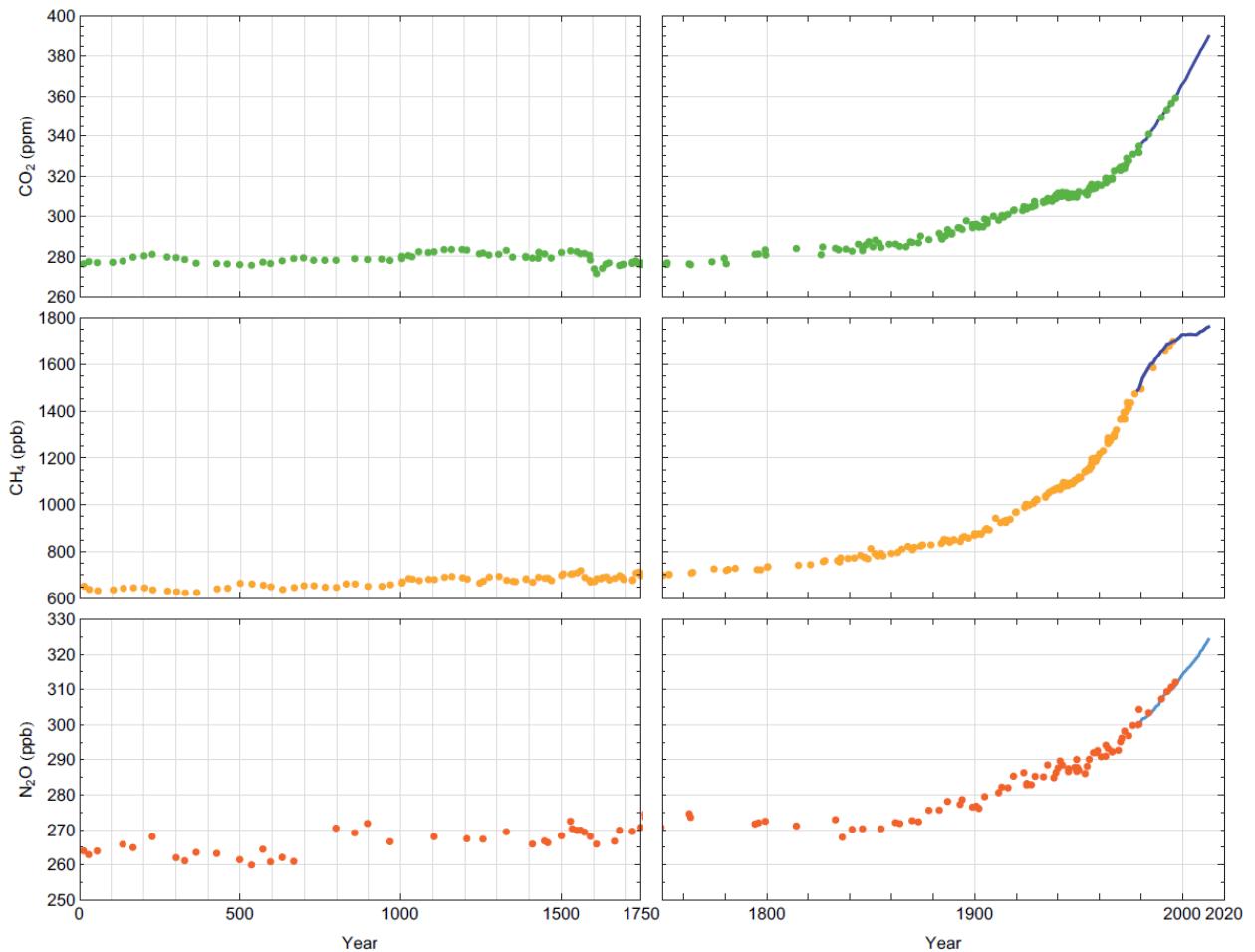


Figure 3 : Evolution de la concentration des trois principaux gaz à effet de serre : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O [5].

On peut remarquer un accroissement exponentiel de la concentration de méthane depuis le début de notre ère industrielle en 1750, suivi par une stabilisation temporaire entre 1999 et 2006 et un redémarrage à la hausse depuis 2007. La stabilisation temporaire peut être

expliquée par la signature du protocole de Kyoto en 1997 qui vise à réduire les émissions des gaz à effet de serre. Les activités liées aux émissions de méthane sont alors en chute, telles que la production du charbon, l'industrie gazière et l'élevage ou la pratique dans les rizières... Cependant, la situation est repartie à la hausse depuis 2007, peut être à cause de l'exploitation des hydrocarbures de schiste qui constituent, selon les scientifiques, une nouvelle source d'émission importante de méthane.

## 1.2 Détection de l'éthylène

L'éthylène ( $C_2H_4$ ), un hydrocarbure simple à double liaison, est un gaz incolore, volatil et de densité proche de l'air avec lequel il forme des mélanges explosifs. Les émissions d'éthylène de la surface du globe vers l'atmosphère sont estimées de 18 et 45 millions de tonnes par an [6], dont 74% de ce qui est rejeté proviennent de sources naturelles et 26% de sources anthropiques.

Il y a de nombreuses sources naturelles qui produisent de l'éthylène, en voici quelques-unes :

- Les microorganismes du sol dans les écosystèmes terrestres [6].
- Les fruits, les fleurs, les feuilles, les racines et les tubercules : l'éthylène est une phytohormone importante régulant les différents processus de croissance des plantes [7].
- La décomposition de la litière dans les terres végétales des forêts [6][8].
- La combustion du bois pendant les incendies de forêt [9].
- Les émissions volcaniques et la fuite du gaz naturel [6].

En ce qui concerne les sources anthropiques [6], la combustion de la biomasse dans les écosystèmes terrestres pour le défrichement au profit de l'agriculture est la plus importante source d'émission de l'éthylène avec 77% des émissions. La deuxième position avec 21% des émissions provient de la combustion incomplète de divers combustibles fossiles. D'autres sources anthropiques comprennent l'incinération des ordures et des déchets agricoles ainsi que les procédés industriels tels que le brûlage des gaz à la sortie des torchères des puits de pétrole et les fuites dans les tuyauteries.

L'éthylène est le produit pétrochimique le plus fabriqué dans le monde. La production totale mondiale de l'éthylène a été estimée à environ 138 millions de tonnes par an en 2011 [10] et continue à augmenter de 2 à 3% par an. L'accroissement mondial de la production d'éthylène est en grande partie le reflet de la demande accrue des utilisations en aval. Cette molécule constitue la matière première fondamentale de l'industrie des substances chimiques organiques de synthèse. Avec ses dérivés immédiats, elle est à la source d'un grand nombre de polymères et de matières plastiques. L'éthylène est également utilisé pour la fabrication de chlorure de vinyle, l'éthylbenzène, l'oxyde d'éthylène, l'éthanol et ainsi que pour produire du polyéthylène.

L'éthylène est également utilisé dans la gestion de stock dans l'industrie agroalimentaire. En tant que régulateur de croissance des plantes, l'éthylène intervient dans de multiples processus biologiques [11], tel le mûrissement des fruits [12]–[14], l'éclosion des fleurs et la perte des feuilles... La maturation des fruits et légumes peut donc être surveillée en contrôlant la concentration d'éthylène dans les centres de stockage.

La suite de ce chapitre consiste en l'explication détaillée de la technique SDLA avec une première partie qui décrit le principe de base de la technique et une deuxième partie dans laquelle le calcul du signal d'absorption sera explicité en montrant les différents éléments de spectroscopie. La dernière partie abordera quelques techniques issues de la SDLA en exposant la particularité, le principal avantage ainsi que la limitation de chacune de ces techniques.

## 2. La spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables

La spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables est une méthode très performante, sensible et sélective, permettant la mesure du coefficient d'absorption des espèces détectées. Les caractéristiques des raies d'absorption, telles que la position en longueur d'onde et l'intensité, permettent de déterminer la nature et la concentration de l'espèce mesurée.

Les applications de la SDLA sont nombreuses et variées. Certains systèmes SDLA sont utilisés pour faire les mesures de flux de gaz en temps réel [15]–[17] dans des environnements difficiles. Certains autres ont permis de faire la mesure sélective des composants de traces dans des mélanges gazeux complexes [18]–[20].

La technique SDLA a également permis de mesurer au sol comme en altitude une grande variété d'espèces gazeuses [17], [20]. Elle est donc considérée comme un outil de recherche pour l'étude de l'atmosphère et la surveillance de pollution de l'air.

Dans ce qui suit de cette partie, nous allons expliquer le principe de la SDLA ainsi que certaines techniques issues de la SDLA.

### 2.1 Principe de la SDLA

Le principe de la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables est de mesurer l'absorption de la lumière émise par le laser lorsqu'elle traverse un milieu gazeux contenant des molécules susceptibles d'absorber ce rayonnement. Pour effectuer cette mesure, il faut balayer la longueur d'onde d'émission du laser de façon à traverser une raie d'absorption dont on cherche à déterminer l'amplitude. En général, la variation de la longueur d'onde nécessaire est obtenue en y injectant une rampe de courant qui s'accompagne le plus souvent dans le cas des lasers à semi-conducteurs d'une rampe de la puissance émise.

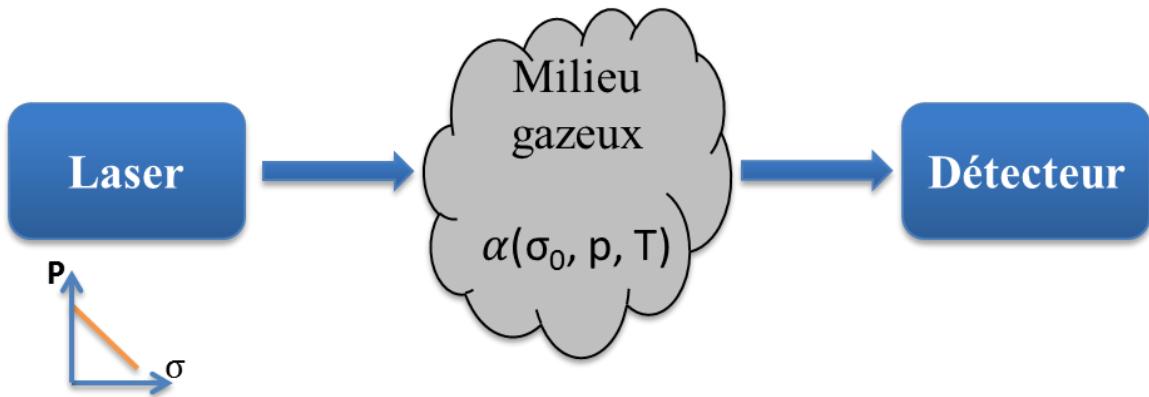


Figure 4 : Principe de base de la SDLA

La puissance reçue par le détecteur dans les deux cas, sans absorption et avec absorption par l'espèce gazeuse, est illustrée dans la Figure 4. L'échelle des abscisses étant en nombre d'onde ( $\sigma$ ), car la rampe croissante en longueur d'onde ( $\lambda$ ) se traduit par une rampe décroissante en nombre d'onde ( $\sigma$ ), ( $\lambda_{\mu\text{m}}=10^4/\sigma_{\text{cm}^{-1}}$ ).

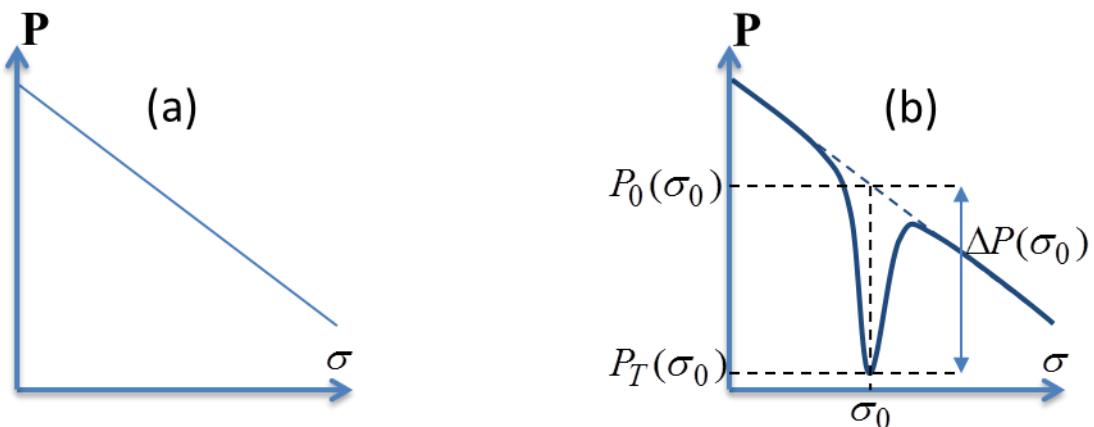


Figure 5 : a) Puissance reçue sans absorption. b) Puissance reçue avec absorption

Nous pouvons remarquer que la Figure 5(b) présente un changement de l'allure de la courbe de la puissance reçue par le détecteur, ce qui correspond à l'absorption par une espèce gazeuse. Cette absorption peut être déduite par la loi de Beer et Lambert. Cette loi décrit l'absorption exponentielle d'une émission monochromatique de nombre d'onde  $\sigma$  à travers un milieu absorbant de longueur  $L$ . La puissance du signal transmis présentée dans la Figure 5(b) peut donc être écrite comme suit :

$$P_T(\sigma) = P_0(\sigma) \cdot \exp[-\alpha(\sigma, p, T)L] \quad (1)$$

Avec :  $P_0$ : puissance lumineuse incidente (W)

$P_T$ : puissance lumineuse transmise à travers le milieu absorbant (W)

$\sigma$  : nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )

L : distance parcourue dans le milieu absorbant (cm)

$\alpha(\sigma, p, T)$  : coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ), le produit «  $\alpha(\sigma, p, T).L$  » est aussi nommé épaisseur optique ou absorbance  $A(\sigma)$

Dans le cas où l'épaisseur optique est très faible ( $\alpha.L \ll 1$ ), on peut linéariser l'équation (1) en remplaçant le terme exponentiel par son développement à l'ordre un et exprimer la transmission normalisée du faisceau laser par :

$$T(\sigma) = \frac{P_T(\sigma)}{P_0(\sigma)} = 1 - \alpha(\sigma, p, T).L \quad (2)$$

L'absorption  $A(\sigma)$  est définie par :

$$A(\sigma) = 1 - T(\sigma) \quad (3)$$

Dans le cas où  $\alpha.L \ll 1$ , l'absorption et l'absorbance sont sensiblement équivalents :

$$A(\sigma_0) = A(\sigma_0) = \frac{P_0(\sigma_0) - P_T(\sigma_0)}{P_0(\sigma_0)} = \frac{\Delta P(\sigma_0)}{P_0(\sigma_0)} = \alpha(\sigma_0, p, T).L \quad (4)$$

Nous pouvons observer que pour une faible épaisseur optique, le signal d'absorption  $A(\sigma_0)$  est alors directement proportionnel au coefficient d'absorption de l'espèce absorbante.

Le coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'espèce étudiée dépend du nombre d'onde  $\sigma$ , et des conditions de température  $T$  et de pression  $p$ , il peut s'exprimer sous la forme :

$$\alpha(\sigma_0, P, T) = S(\sigma_0, T).f(\sigma_0, p, T).N(p, T).C \quad (5)$$

Avec :  $S(\sigma_0, T)$  : intensité ou force de la raie, sur la transition énergétique correspondant au nombre d'onde  $\sigma_0$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$ )

$f(\sigma_0, p, T)$  : profil normalisé de la raie (cm)

$N(p, T)$  : concentration du gaz ou nombre total de molécules par unité de volume ( $\text{molécule/cm}^3$ )

C : rapport de mélange de l'espèce absorbante, défini comme le rapport du nombre de molécules de l'espèce considérée par unité de volume au nombre total de molécules présentes par unité de volume; exprimé en ppmv (particules par millions volumique, soit  $10^{-6}$ ), ppbv (particules par billions volumique, soit  $10^{-9}$ ) ou pptv (particules par trillions volumique, soit  $10^{-12}$ )

Nous allons maintenant nous intéresser à la mesure du coefficient d'absorption.

## 2.2 Mesure du coefficient d'absorption

La mesure du coefficient d'absorption met en jeu différents paramètres spectroscopiques à étudier tels que : l'intensité de la raie, la concentration de l'espèce absorbante et le profil de la raie à analyser.

### 2.2.1 L'intensité des raies

L'intensité de la raie  $S(\sigma_0, T)$  décrit la capacité d'absorption de la molécule au nombre d'onde  $\sigma_0$ . Elle s'exprime en  $\text{cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$  et dépend de la température et du niveau d'énergie bas de la transition. Son expression est donnée par [21]:

$$S(T) = S(T_0) \cdot \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \cdot \frac{1 - \exp(-hc \frac{\sigma_0}{kT})}{1 - \exp(-hc \frac{\sigma_0}{kT_0})} \cdot \exp\left[-\frac{E_b}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (6)$$

Avec :  $T_0$ : température de référence (296 K)

$S(T)$  et  $S(T_0)$  : intensité (force) de la raie à la température  $T$  et  $T_0$ , respectivement ( $\text{cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$ )

$Q(T)$  et  $Q(T_0)$  : fonction de partition de rotation-vibration interne des molécules à température  $T$  et  $T_0$ , respectivement

$h$  : constante de Planck,  $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  (J.s)

$k$  : constante de Boltzmann,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  (J/K)

$c$  : célérité de la lumière,  $c = 3 \cdot 10^8$  (m/s)

$E_b$  : énergie du niveau bas de la transition (W.s)

$Q(T)$  peut s'écrire, d'une façon générale, comme le produit des contributions vibrationnelles et rotationnelles de la molécule considérée :

$$Q(T) = Q_V(T) \cdot Q_R(T) \quad (7)$$

Dans le domaine de l'infrarouge, il est possible de négliger l'influence de la partie vibrationnelle, la fonction pourra écrire :

$$Q(T) \approx Q_R(T) \approx \left(\frac{T}{T_0}\right)^\gamma \quad (8)$$

Le coefficient  $\gamma$  vaut 1 dans le cas de molécules linéaires et 1,5 dans les autres cas.

## 2.2.2 Concentration des gaz

Le nombre total de molécules par unité de volume (en cm<sup>3</sup>) dépend de la température et de la pression. Il peut se déduire suivant la loi des gaz parfaits :

$$pV = nRT = \frac{nb}{\aleph} RT \quad (9)$$

Avec : n : nombre de moles du gaz

nb : nombre total de molécules gazeuses

$\aleph$  : nombre d'Avogadro,  $\aleph = 6,022 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup>

R : constante des gaz parfaits, qui est définie par : R = (p<sub>0</sub>.V<sub>0</sub>)/T<sub>0</sub> où p<sub>0</sub>, V<sub>0</sub> et T<sub>0</sub> sont les conditions standard de pression, volume et température.

Le nombre total de molécules par unité de volume est donné par :

$$N(p,T) = \frac{nb}{V} = \frac{p}{RT} \aleph = \frac{pT_0}{Tp_0V_0} \aleph \quad (10)$$

Si dans un gaz contenant N(p,T) molécules par unité de volume, on a entre autre n<sub>x</sub> molécules d'une espèce X particulière, le rapport de mélange C<sub>x</sub> sera : C<sub>x</sub> = n<sub>x</sub>/nb, sans unité.

Le nombre de molécule de l'espèce X sera donc : n<sub>x</sub> = C<sub>x</sub>.nb (molécules).

Si on exprime C<sub>x</sub> en ppmv, on a n<sub>x</sub> = C<sub>x</sub>.nb.10<sup>-6</sup> (molécules).

La relation entre le nombre de molécules de l'espèce X par unité de volume et son rapport de mélange en ppmv sera finalement :

$$C_X = \frac{n_X}{V} = \frac{C_X \cdot nb \cdot 10^{-6}}{V} = C_X \cdot \frac{pT_0}{Tp_0V_0} \cdot \aleph \cdot 10^{-6} \quad (11)$$

Donc, pour un ppmv de l'espèce X, on a :

$$N_X = \frac{pT_0}{Tp_0V_0} \cdot \aleph \cdot 10^{-6} (\text{molécules / cm}^3) \quad (12)$$

Nous remarquons alors que pour un rapport de mélange à une température donnée, le nombre de molécules par unité de volume est proportionnel à la pression p du milieu.

Ainsi, à une pression p et une température T constante, les 2 grandeurs, que sont la concentration (en molécules par unité de volume) et le rapport de mélange sont proportionnels. Dans la suite de ce manuscrit, on adoptera généralement l'abus de langage consistant à nommer « concentration » le rapport de mélange volumique.

### 2.2.3 Profil de raie d'absorption

Les raies observées dans l'infrarouge correspondent à des transitions entre des niveaux d'énergie de vibration-rotation des molécules. La largeur naturelle de raie d'absorption est donc généralement faible car les durées de vie des niveaux d'une transition moléculaire sont relativement longs [22]. En revanche, il y a plusieurs phénomènes physiques tels que l'agitation thermique et les collisions entre molécules qui conduisent à un élargissement de la raie d'absorption. Selon la pression du milieu absorbant, on peut généralement distinguer trois types de profil : profil Doppler, profil Lorentzien et profil de Voigt.

#### 2.2.3.1 Profil Doppler

Au sein d'un milieu gazeux à très basse pression (< 10 Torr), les molécules ne sont soumises à aucune perturbation de la part d'autres molécules et il y a seulement l'agitation thermique qui élargit la raie. Ceci conduit au profil Doppler qui a une largeur supérieure à la largeur naturelle de la raie et il est dû à la distribution de vitesses de déplacement des molécules. Le profil de raie Doppler est une gaussienne centrée en  $\sigma_0$  et définie par :

$$f_D(\sigma, T) = \frac{1}{\gamma_D} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D} \right)^2 \right] \quad (13)$$

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

$$\gamma_D = \sigma_0 \left( 2 \ln 2 \frac{k_B T}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}} \approx 3,58 \cdot 10^{-7} \cdot \sigma_0 \left( \frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

Avec :  $\sigma_0$  : fréquence centrale de la raie ( $\text{cm}^{-1}$ )

m : masse du gaz (kg)

c : vitesse de la lumière,  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$

T : température du gaz (K)

$k_B$  : constante de Boltzmann,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

M : masse molaire de la molécule (g/mol)

#### 2.2.3.2 Profil Lorentzien

Dans le cas d'une pression proche de la pression atmosphérique, les collisions entre molécules sont très importantes. Les collisions réduisent la durée de vie des molécules dans un état d'énergie donné et conduisent à un élargissement qui est appelé l'élargissement collisionnel de la raie. Le profil de la raie est alors du type lorentzien [23]:

$$f_L(\sigma_0, T, p) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\gamma_L}{(\sigma - \sigma_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (15)$$

Avec :  $\sigma_0$ : fréquence centrale de la raie ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\gamma_L$ : demi-largeur à mi-hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )

La demi-largeur à mi-hauteur du profil lorentzien prend en compte tous les types d'élargissement que peuvent subir les molécules étudiées lors des transitions de la molécule. Ce coefficient est défini comme suit :

$$\gamma_L = \sum_{i \in C} \gamma_{Li}^0 \frac{p_i}{p_0} \left( \frac{T_0}{T} \right)^{ni} \quad (16)$$

Avec :  $C$  ensemble des sources d'élargissement

$\gamma_{Li}^0$  : paramètre d'élargissement par les corps  $i$  à  $p_0$  et  $T_0$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$p_i$  : pression partielle des corps  $i$  (Torr)

$ni$  : paramètres d'évolution avec la température

### 2.2.3.3 Profil de Voigt

Dans un domaine de pressions intermédiaires, l'élargissement de la raie est décrit par le profil de Voigt qui est le produit de convolution des deux profils précédents [24].

$$f_V(\sigma) = f_D(\sigma) \otimes f_L(\sigma) \quad (17)$$

Le profil de Voigt peut s'exprimer de la manière suivante :

$$f_V(\sigma) = \frac{1}{\gamma_D} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{y}{\pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} \quad (18)$$

$$\text{Avec : } x = \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D} \cdot (\ln 2)^{1/2}, y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \cdot (\ln 2)^{1/2}$$

L'intégrale de l'expression du profil de Voigt donnée en (18) ne peut pas être calculée analytiquement mais peut être obtenue par plusieurs approximations numériques[25], [26] que nous ne détaillons pas ici.

Afin de mettre en évidence l'influence de la pression sur l'élargissement de la raie d'absorption ainsi que sur le nombre de molécules, nous présentons par la suite une simulation numérique du spectre d'absorption d'une molécule, par exemple le CO.

### 2.2.3.4 Simulation numérique

Il existe à l'heure actuelle un nombre important de logiciels qui permettent de tracer des spectres synthétiques d'absorption/transmission en fonction du nombre d'onde ou de la longueur d'onde. Parmi eux, on peut citer le logiciel HITRAN-PC qui est développé par la société ONTAR Corp. Ce logiciel se base sur des calculs numériques qui tiennent compte des contributions de toutes les espèces en présence et des données relatives à chaque raie répertoriées dans les fichiers de données HITRAN [27]. Ces fichiers fournissent en effet, pour un grand nombre de molécules d'intérêt atmosphérique, les positions et les forces ainsi que les différents types de profil de la raie. Ils sont régulièrement mis à jour et constituent un atlas de référence pour les données spectroscopiques.

Nous rappelons qu'au cas où il y a une seule espèce moléculaire absorbante présentée dans le milieu gazeux, l'expression générale de l'absorption à travers ce milieu absorbant s'exprime sous la forme suivante :

$$A(\sigma) = 1 - T(\sigma) = 1 - \exp\left(- \sum_{i \in \mathfrak{R}} S_i \cdot f_i(\sigma - \sigma_{0i}) \cdot L \cdot N(p, T) \cdot C_i\right) \quad (19)$$

Avec :  $A(\sigma)$  et  $T(\sigma)$  : absorption et transmission du milieu de gaz

$\mathfrak{R}$  : ensemble des raies à prendre en compte sur l'intervalle considéré

$S_i$  : intensité ou force de la raie  $i$  ( $\text{cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$ )

$f_i(\sigma - \sigma_{0i})$  : profil normalisé de la raie  $i$  centré en  $\sigma_{0i}$  ( $\text{cm}^{-1}$ )

$L$  : distance parcourue dans le milieu absorbant (cm)

$N(p, T)$  : nombre total de molécules par unité de volume ( $\text{molécule/cm}^3$ )

$C_i$  : rapport de mélange de l'espèce absorbante  $i$  (ppmv)

La Figure 6 montre la simulation de HITRAN-PC d'une raie d'absorption de CO centrée à  $\sigma_0 = 2050,85 \text{ cm}^{-1}$ , pour une température à 296 K et pour 2 cm de parcours.

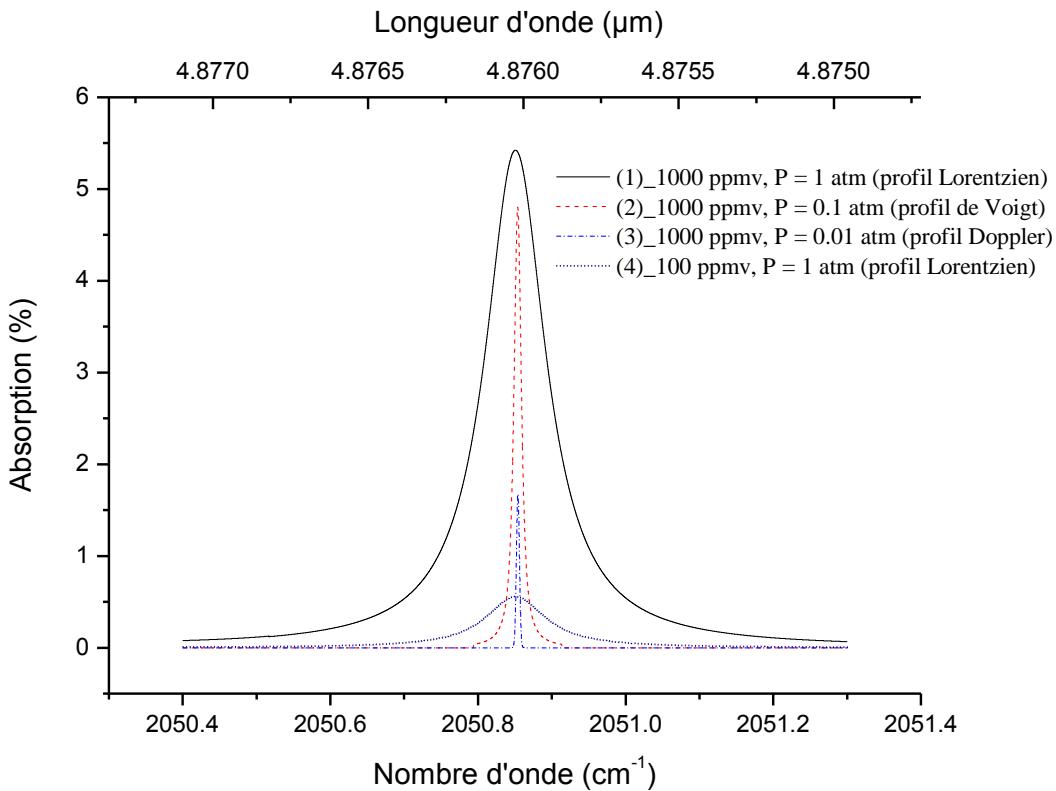


Figure 6 : Allure d'une raie d'absorption de CO à  $\sigma_0 = 2050,85 \text{ cm}^{-1}$ , T = 296 K.

Tous les tracés sont à la même température 296 K, l'intensité de la transition moléculaire est donc la même. En revanche, les formes de la raie sont toutes différentes dues à la pression et la concentration considérées.

Comme nous avons expliqué précédemment, la largeur des profils dépend fortement de la pression. Les tracés (1), (2) et (3), qui correspondent au profil Lorentzien, de Voigt et Doppler respectivement, illustrent également la dépendance de la concentration en ppmv avec la pression. Pour la même concentration de 1000 ppmv, mais à trois pressions différentes, le nombre de molécules par unité de volume de l'espèce absorbante diminue au fur et à mesure que la pression diminue. La diminution du nombre des molécules par unité de volume de l'espèce absorbante permet d'affiner la raie à cause de la réduction des collisions entre les molécules. Cependant, l'absorption dans ce cas-là diminue également. Donc, selon l'application visée, nous préférerons travailler à haute ou basse pression.

Les tracés (1) et (4) présentent deux raies de même profil, c.-à-d. que la largeur de la raie est la même. L'absorption est basse lorsque la concentration de l'espèce absorbante est basse.

Les tracés (2) et (4) montrent deux raies très dissemblables compte tenu des différences de pressions et de concentrations. Cependant, elles concernent le même nombre de molécules absorbantes. Par ailleurs l'absorption du tracé (2) est plus élevée que celle du tracé (4).

Le principe de la SDLA qui est basé sur la mesure d'une faible absorption, par une espèce gazeuse, de la lumière émise par le laser a été précédemment expliqué. La partie suivante de

ce chapitre consiste à expliquer les principes de quelques différentes techniques issues de la SDLA.

## 2.3 Les techniques de la SDLA

Il existe un grand nombre de techniques issues de la SDLA qui permettent une mesure sensible de traces de gaz. Ces procédés impliquent plusieurs processus d'interaction physique et sont utilisés, seuls ou associés à la spectroscopie d'absorption directe.

Parmi les plus connues, on peut citer :

- La spectroscopie d'absorption directe.
- La spectroscopie par modulation de longueur d'onde (WMS) et modulation de fréquence (FMS).
- La spectroscopie à mesure de décroissance d'énergie dans une cavité résonnante (CRDS).
- La spectroscopie photoacoustique (PAS).
- La spectroscopie photoacoustique par quartz (QEPAS).

Un bref résumé expliquant les principes de ces techniques sera décrit dans les paragraphes suivants.

### 2.3.1 Technique d'absorption directe

La spectroscopie d'absorption directe est la plus simple technique de mesure d'absorption. On a besoin d'une rampe de courant ajoutée au courant continu injecté dans la diode laser pour balayer spectralement l'émission de la diode autour de la raie d'absorption. Elle est également à la base de toutes techniques de la SDLA. Le banc de mesure du spectre d'absorption direct est simple à mettre en œuvre comme présenté sur la Figure 4. Le coefficient d'absorption minimale détectable par cette technique peut être déduit à partir de l'équation (4) :

$$\alpha_{\min}(\sigma_0, p, T) = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta P(\sigma_0)}{P(\sigma_0)} \quad (20)$$

La sensibilité de mesure de la technique d'absorption directe comme pour toutes les techniques issues de la SDLA est souvent caractérisée par le rapport de mélange minimal (noté  $C_{\min}$ ) que nous pouvons mesurer. D'après l'équation (5),  $C_{\min}$  s'écrit :

$$C_{\min} = \frac{\alpha_{\min}(\sigma_0, p, T)}{S(\sigma_0, T) \cdot f(\sigma_0, p, T) \cdot N(p, T)} \quad (21)$$

La sensibilité de la mesure d'absorption directe est limitée notamment par deux facteurs :

- Les fluctuations de la puissance du signal détecté ( $\Delta P$ ) qui sont parfois perturbées par le bruit d'intensité (1/f) du laser.

- La longueur de passage dans le milieu absorbant.

Dans le cas de la mesure d'une faible concentration, la limite de détection peut être améliorée par l'augmentation de la différence de puissance mesurée  $\Delta P$  et/ou en allongeant le parcours du faisceau à travers le gaz étudié. En effet, dès lors que l'absorption devient très faible, la différence de puissance mesurée  $\Delta P$  est petite et noyée dans les fluctuations du signal incident. La première solution sera obtenue en améliorant le rapport Signal/Bruit (S/B) en réalisant des moyennes et des normalisations qui permettent d'extraire le signal utile des signaux acquis bruités. La deuxième solution sera obtenue par l'utilisation d'une cellule multi-passages dans laquelle le faisceau effectue plusieurs aller-retours avant de ressortir.

Une autre alternative peut être utilisée par la mise en place d'une mesure différentielle qui permet de mesurer l'absorption en s'affranchissant de l'augmentation d'amplitude du signal engendré par la rampe de courant [28]. La mesure d'absorption différentielle utilisant un laser émettant à  $1,65 \mu\text{m}$  et une cellule à parcours multiples de 56 m a permis la mesure du méthane dans l'atmosphère en fonction de l'attitude à bord de ballons sondes avec une sensibilité  $\Delta P/P$  de l'ordre de  $10^{-6}$  pour un temps de mesure d'une minute [29].

La sensibilité des mesures d'absorption directe ne peut parfois plus être améliorée dans le cas où l'intensité du bruit en 1/f des composants électroniques ou des détecteurs est très importante devant le signal d'absorption utile. Afin de s'affranchir de ce problème, des techniques de spectroscopie par modulation ont été mises au point, qui permettent d'augmenter les seuils de détection en portant la mesure à des hautes fréquences.

### 2.3.2 Spectroscopie par modulation

La spectroscopie par modulation consiste en une modulation de la fréquence du rayonnement laser sur une raie d'absorption de gaz à mesurer et une démodulation de l'intensité du signal détecté aux différentes harmoniques de la fréquence de modulation par détection synchrone. Cette dernière s'effectue à l'aide d'un amplificateur synchrone à basse fréquence ou d'un mixer RF à haute fréquence et permet de produire des signaux directement proportionnels à l'absorption, donc à la concentration de l'espèce gazeuse dans le cas des faibles concentrations. La spectroscopie par modulation peut fournir des mesures hautes sensibilités et des réductions de bruit de près de deux ordres de grandeur de plus que les techniques par absorption directe [30] car la fréquence de détection est portée à des fréquences s'éloignant du bruit en 1/f des composants électroniques ou des détecteurs. Cette technique présente néanmoins une limitation qui est due à la Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM) [30].

On peut distinguer généralement deux types de techniques de modulation en spectroscopie, selon l'ordre de grandeur de la fréquence utilisée : la modulation de longueur d'onde (WMS pour Wavelength Modulation Spectroscopy) et la modulation de fréquence (FMS pour Frequency Modulation Spectroscopy). Il s'agit en fait du même phénomène, puisque dans les deux cas, c'est la longueur d'onde du laser qui est modulée par la modulation du courant d'injection. Cependant, l'appellation modulation de longueur d'onde est utilisée

lorsque la fréquence de modulation est nettement inférieure à la largeur de la raie d'absorption observée, tandis que celle de modulation de fréquence est employée pour des fréquences qui sont du même ordre de grandeur que la largeur de la raie d'absorption considérée.

Le principe commun aux deux méthodes est de superposer au courant d'injection permettant de balayer la longueur d'onde d'émission du laser à travers la raie d'absorption étudiée, une modulation sinusoïdale de fréquence  $\omega_m$ .

Le champ électrique émis par la diode laser à la fréquence optique  $\omega_0$ , en fonction de la modulation s'écrit :

$$E(t) = E_0 \cdot \exp[i(\omega_0 t + \beta \cdot \sin(\omega_m t))] = E_0 \exp(i\omega_0 t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(\beta) \exp(in\omega_m t) \quad (22)$$

Avec :  $\beta$  : indice de la modulation FM ou amplitude de la modulation.

$J_n(\beta)$  : valeur de la fonction de Bessel d'ordre  $n$  en  $\beta$ , désignant les composantes en fréquence suivant les harmoniques de la fréquence de modulation.

D'après l'équation (22), le spectre d'émission de la diode laser est donc principalement défini par la fréquence de modulation  $\omega_m$  et l'indice de la modulation  $\beta$ . La Figure 7 illustre schématiquement les quatre types de spectres qui peuvent être obtenus selon l'ordre de grandeur de ces deux paramètres.

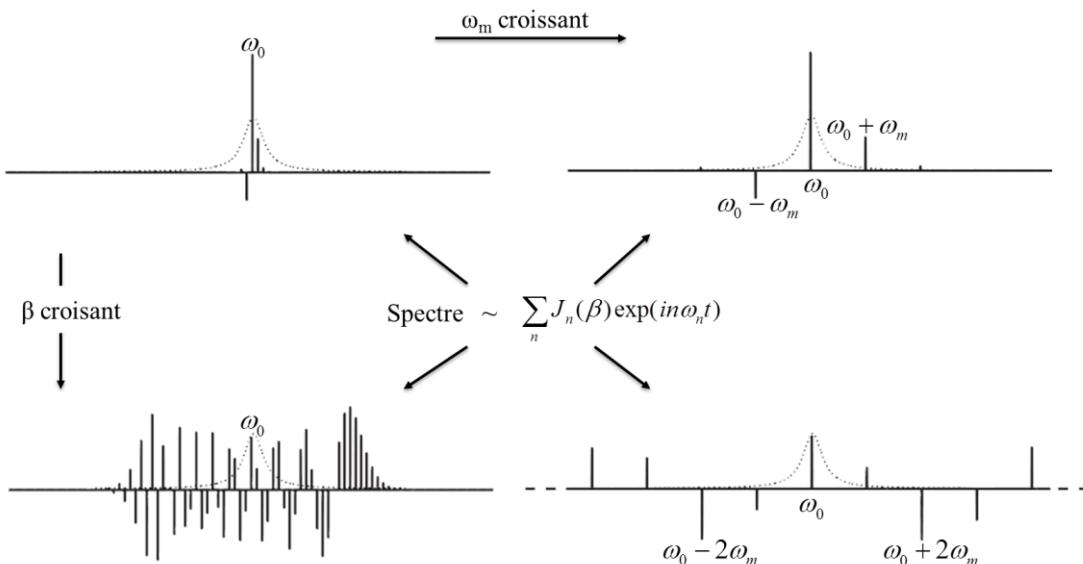


Figure 7 : Spectre du champ électrique d'un laser modulé en fréquence. Les amplitudes négatives indiquent le champ est déphasé de  $180^\circ$  car  $J_{-n}(\beta) = (-1)^n J_n(\beta)$  [31].

On peut observer que le spectre d'émission du laser est composé de plusieurs bandes latérales espacées par un nombre de fois la fréquence de modulation autour de la fréquence  $\omega_0$ . Plus l'indice de modulation est grand, plus le nombre de bandes latérales sera élevé et plus

la fréquence de modulation est grande, plus les bandes latérales seront espacées les unes des autres.

Lorsque le champ électrique défini par l'équation (22), est transmis à travers un milieu absorbant, l'effet de ce dernier sur chaque composante du spectre de modulation du laser à la fréquence  $\omega_n = \omega_0 + n\omega_m$  peut être caractérisé par une fonction de transmission complexe :

$$T_n = T(\omega_n) = \exp(-\delta_n - i\phi_n) \quad (23)$$

Avec :  $\delta_n$  : atténuation en amplitude du champ à  $\omega_n$ .

$\Phi_n$  : déphasage du champ à  $\omega_n$ .

Le champ électrique transmis  $E_T$  s'écrit alors :

$$E_T(t) = E_0 \exp(i\omega_0 t) \sum_{n=-\infty}^{\infty} T_n J_n(\beta) \exp(in\omega_m t) \quad (24)$$

Le champ électrique transmis à travers un milieu présentant une raie d'absorption moléculaire a été décrit. Nous allons ensuite nous intéresser au signal de la modulation en fréquence et à celui de la modulation en longueur d'onde.

### 2.3.2.1 Modulation en fréquence (FMS)

La méthode FMS est caractérisée par une fréquence de modulation de l'ordre de la largeur de la raie d'absorption et un indice de modulation  $\beta$  très faible ( $\beta \ll 1$ ), donc la raie d'absorption interagit avec une seule bande latérale à la fois [32]. Dans ce cas, les ordres élevés de la fonction de Bessel peuvent être négligés et le spectre du laser modulé n'est composé que de deux bandes latérales d'amplitudes égales mais de signes opposés aux fréquences  $\omega_0 \pm \omega_m$  (en haut à droite de la Figure 7). Le champ électrique  $E_T$  se simplifie et devient alors :

$$\begin{aligned} E_T(t) &= E_0 \exp(i\omega_0 t) \sum_{n=-1}^1 T_n J_n(\beta) \exp(in\omega_m t) \\ E_T(t) &= E_0 \exp(i\omega_0 t) [T_{-1} J_{-1}(\beta) \exp(-i\omega_m t) + T_0 J_0(\beta) + T_1 J_1(\beta) \exp(i\omega_m t)] \end{aligned} \quad (25)$$

L'intensité du signal détecté, définie comme le produit complexe conjugué du champ électrique [ $I_T(t) = E_T(t) \cdot E_T^*(t)$ ], à la sortie du milieu absorbant comporte donc plusieurs composantes [30]. La composante continue correspond à :

$$I_T^{DC}(t) = I_0 T_0 J_0^2(\beta) + (T_1 T_1^* + T_{-1} T_{-1}^*) J_1^2(\beta) \quad (26)$$

Vient ensuite une composante au double de la fréquence de modulation  $2\omega_m$  :

$$I_T^{2\omega_m}(t) = -2I_0 J_1^2(\beta) \operatorname{Re}[T_1 T_{-1}^* \exp(i2\omega_m t)] \quad (27)$$

Enfin, les informations désirées à la fréquence de modulation  $\omega_m$  sont données par :

$$I_T^{\omega_m}(t) = 2I_0 J_0(\beta) J_1(\beta) \operatorname{Re} \left[ (T_1 T_0^* + T_0 T_1^*) \exp(i\omega_m t) \right] \quad (28)$$

En fonction des paramètres d'atténuation de l'amplitude du champ électrique et du déphasage induit par le milieu, cette dernière contribution s'écrit [31] :

$$I_T^{\omega_m}(t) = I_0 \exp(-2\delta_0) [1 + \beta(\delta_{-1} - \delta_1) \cos(\omega_m t) + \beta(\phi_{-1} + \phi_1 - 2\phi_0) \sin(\omega_m t)] \quad (29)$$

On peut observer que le terme en  $\sin\omega_m t$  (la dispersion) est proportionnel au produit des différences de phase entre la porteuse et les bandes latérales. Tandis que le terme en  $\cos\omega_m t$  (l'absorption) qui est le signal utile, est proportionnel à la différence des atténuations d'amplitude enregistrées par chacune des bandes latérales. Ces deux derniers sont nuls en l'absence de raie d'absorption, ce qui présente l'avantage de la technique de spectroscopie par modulation : sans absorbant, il n'y a pas de signal FM. Une détection synchrone permet, en jouant sur la phase, de sélectionner l'une ou l'autre composante de l'intensité du champ électrique transmise à la fréquence  $\omega_m$ . La plupart des groupes travaillant en FMS (ou WMS) utilisent cependant la détection à la seconde harmonique (à  $2\omega_m$ ) car elle permet de réduire le bruit en 1/f et est insensible aux phénomènes de modulation d'amplitude résiduelle.

### 2.3.2.2 Modulation en longueur d'onde (WMS)

La modulation de longueur d'onde a été utilisée au début des années 70, avec l'arrivée des premiers lasers à semi-conducteurs. Les fréquences de modulation employées dans cette technique s'étaient dans une fourchette de 1 kHz à quelques MHz [33], [34], en général de l'ordre de 10 à 30 kHz, ce qui est largement inférieur à une largeur de raie d'absorption qui est de l'ordre de quelques GHz à pression atmosphérique. L'indice de modulation  $\beta$  est par conséquent très élevé ( $\beta \approx 10^5$ - $10^6$ ). Un nombre considérable de bandes latérales de modulation interagit donc simultanément avec la raie d'absorption (en bas à gauche de la Figure 7). Une présentation identique à celle développée pour la FMS devient alors rapidement fastidieuse à cause d'un grand nombre de termes apparaissant dans l'expression des signaux détectés (équation (24)).

L'étude de la WMS est généralement basée sur un modèle qui représente l'intensité de l'onde optique, et non pas en champ électrique. Le signal WMS n'apporte que l'information sur l'absorption de l'onde lumineuse transmise par le milieu absorbant car le signal de dispersion est d'environ 5 ordres de grandeur inférieur au signal d'absorption, pour les fréquences généralement utilisées [32]. Ce modèle développé utilise directement la fréquence instantanée qui est définie comme la variation de la phase du champ électrique modulée du laser:

$$\omega_i(t) = \frac{d}{dt} [\omega_0 t + \beta \cdot \sin(\omega_m t)] = \omega_0 + m \cdot \cos(\omega_m t) \quad (30)$$

Où  $m = \beta \cdot \omega_m$  est le produit de l'indice de modulation et de la fréquence de la modulation.

Quand le laser est accordé sur une raie d'absorption quelconque centrée sur la fréquence  $\omega_0$ , l'intensité instantanée transmise du champ électrique à travers un milieu absorbant vaut :

$$I_T(\omega_i) = I_0 \exp[-\alpha(\omega_i)L] = I_0 \exp[-\alpha(\omega_0 + m \cos(\omega_m t))L] \quad (31)$$

Dans le cas de faibles concentrations,  $I_T$  devient alors :

$$I_T(\omega_i) = I_0 [1 - \alpha(\omega_0 + m \cos(\omega_m t))L] \quad (32)$$

On peut réaliser un développement limité de l'absorption ( $\omega_i$ ) au voisinage de  $\omega_0$  et en utilisant l'équation (27), on aura alors :

$$I_T(\omega_i) = I_0 \left[ 1 - L \begin{bmatrix} \alpha(\omega_0) + \beta \frac{d\alpha}{d\omega_i} \Big|_{\omega_0} \cos(\omega_m t) + \frac{\beta^2}{2!} \frac{d^2\alpha}{d^2\omega_i} \Big|_{\omega_0} \frac{1}{2} [1 + \cos(2\omega_m t)] \\ + \frac{\beta^3}{3!} \frac{d^3\alpha}{d^3\omega_i} \Big|_{\omega_0} \frac{1}{4} [3 \cdot \cos(\omega_m t) + \cos(3\omega_m t)] + \dots \end{bmatrix} \right] \quad (33)$$

On s'aperçoit ici que la forme de l'intensité transmise obtenue correspond à un développement en série de Fourier. Lors de la démodulation par détection synchrone, l'équation (33) nous donne une relation entre le signal détecté à la  $n^{\text{ème}}$  harmonique de la fréquence de modulation  $\omega_m$  et la  $n^{\text{ème}}$  dérivée de la raie d'absorption. On pourra donc étudier l'absorption du faisceau laser par des traces de gaz à partir du spectre d'émission modulé. L'amplitude des signaux détectés aux premières harmoniques de la fréquence de modulation est donnée par [32] :

$$S_1 = -I_0 L \frac{d\alpha}{d\omega_i} \Big|_{\omega_0} (-m), S_2 = -I_0 L \frac{d^2\alpha}{d\omega_i^2} \Big|_{\omega_0} \frac{m^2}{4}, S_3 = -I_0 L \frac{d^3\alpha}{d\omega_i^3} \Big|_{\omega_0} \left(-\frac{m^3}{24}\right) \quad (34)$$

Ces signaux sont proportionnels tout d'abord aux dérivées successives du coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'espèce gazeuse. Comme la dérivée du coefficient d'absorption est proportionnelle à la dérivée du profil de la raie d'absorption, la concentration et la longueur d'interaction (équation (5)), l'amplitude des signaux détectés le seront également.

L'intensité des signaux détectés est également proportionnelle à la  $n^{\text{ème}}$  puissance de l'indice de la modulation  $m$ . Pour que l'intensité des signaux détectés soit maximisée, il faut donc optimiser la valeur de l'indice de modulation. Cette dernière est souvent normalisée par un paramètre sans dimension  $M$  en fonction de la demi-largeur à mi-hauteur  $\Delta\nu$  de la raie d'absorption mesurée,  $M=m/\Delta\nu$ . Cet indice de modulation normalisé  $M$  est un paramètre dépendant du profil de la raie d'absorption et le rang de l'harmonique détecté. Pour la détection de la  $n^{\text{ème}}$  harmonique dans le cas d'un profil d'absorption Lorentzien, la valeur optimale de  $M$  est donnée par [30] :

$$M_{opt} = \frac{n}{2} \sqrt{1 + \sqrt{1 + \left(\frac{1}{n}\right)^2}} \quad (35)$$

Les valeurs de M maximisant l'intensité des signaux présentés dans l'équation (34), sont indiquées dans le tableau suivant :

n	1	2	3
M <sub>opt</sub>	1,27	2,20	3,15

Tableau 1 : Valeurs optimales des indices de modulation normalisé pour le profil d'absorption Lorentzien.

### 2.3.2.3 Modulation d'Amplitude Résiduelle (RAM)

L'amplitude résiduelle de modulation (RAM) provient de la modulation d'intensité du courant d'injection du laser. En effet, la rampe de courant sur laquelle on ajoute une modulation de la longueur d'onde provoque également une variation de la puissance émise. En tenant compte de ce phénomène, le champ électrique défini à l'équation (22) peut s'écrire :

$$E(t) = E_0 [1 + M \sin(\omega_m t + \psi)] \exp[i(\omega_0 t + \beta \sin(\omega_m t))] \quad (36)$$

Avec : M : indice de modulation d'amplitude.

$\psi$  : déphasage entre les modulations d'amplitude et de fréquence.

Cette modulation d'amplitude produit une différence d'amplitude entre les bandes latérales positives et négatives de même indice du champ électrique du laser et donne lieu à un signal démodulé non nul en l'absence de raie d'absorption ainsi qu'à une dissymétrie du signal utile [35]. Ceci limite par conséquent la sensibilité de la méthode spectroscopie par modulation pour la mesure de faibles absorptions, puisqu'un bruit de fond important se superpose au signal utile à mesurer.

L'expression de l'intensité de la composante RAM détectée à la n<sup>ième</sup> harmonique est donnée par [30] :

$$I_{RAM} = \begin{cases} 2MI_0 \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right), & n = 1 \\ \frac{1}{2}M^2 I_0 \cos\left(\theta + \frac{\pi}{2}\right), & n = 2 \\ 0, & n > 2 \end{cases} \quad (37)$$

Avec :  $\theta$  : déphasage entre le signal détecté et le signal de référence utilisé pour la démodulation (réglable depuis la détection synchrone).

Pour la méthode FMS et WMS, la détection à la seconde harmonique est souvent privilégiée car la contribution de la RAM à cette composante du signal utile est plus faible que celle de la première harmonique. On s'aperçoit que la composante RAM est nulle pour les harmoniques supérieures à 2. Cependant, l'intensité du signal de ces harmoniques est plus faible que celle des deux premières composantes à 1f et à 2f (équation (34)).

Ces deux méthodes de spectroscopies d'absorption par modulation donnent de très bons résultats pour la mesure des raies de faibles largeurs (quelques centaines de MHz) [21]. Le choix de l'une des deux techniques est toutefois limité par la largeur de bande du photodétecteur, c.-à-d. son temps de réponse. Dès lors qu'il s'agit de mesurer des raies à pression atmosphérique, la largeur des raies est de l'ordre de quelques GHz, la technique FMS se révèle très limitée par les fréquences de modulation élevées à mettre en jeu.

### 2.3.3 Spectroscopie à mesure de décroissance d'énergie dans une cavité résonante (CDRS)

La spectroscopie à mesure de décroissance d'énergie dans une cavité résonante (CDRS pour Cavity Ring-Down Spectroscopie en anglais) a été développé par O'Keefe et Deacon [36] en 1988. Cette technique permet de remonter au coefficient d'absorption de l'espèce détectée par la mesure du temps de décroissance de la puissance du faisceau laser dans une cavité résonante. Cette cavité optique résonante est formée par deux super-miroirs dont le coefficient de réflexion est très élevé ( $R = 99,9985\%$ ). Le dispositif optique de base employé par cette technique est présenté dans la Figure 8.

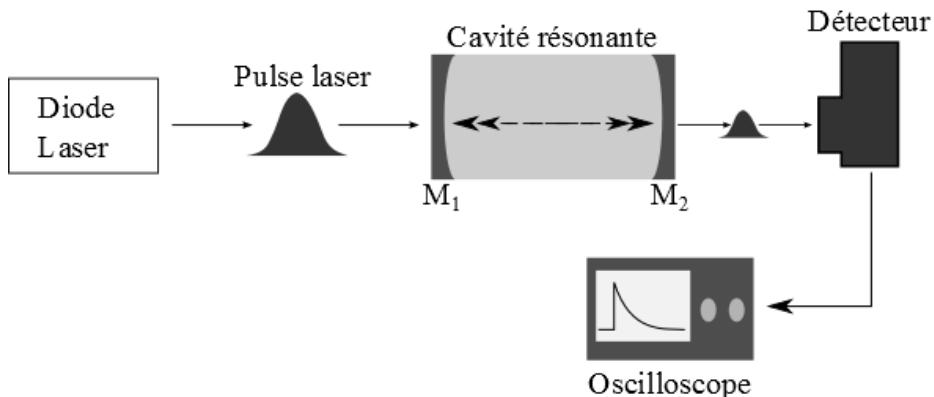


Figure 8 : Banc mesure d'expérimental de base de la CRDS,  $M_1$  et  $M_2$  sont deux super-miroirs

Une lumière monochromatique est injectée dans la cavité. A  $T_0$ , on coupe le laser et on mesure en sortie de  $M_2$  le temps de décroissance de la lumière dans la cavité. Lorsque la cavité n'est pas remplie du gaz, la lumière n'est pas absorbée, on obtient un temps  $\tau_2$ , limité par la qualité des supers miroirs. Tandis qu'un temps  $\tau_1$  plus court sera obtenu lorsque la lumière est absorbée par le gaz dans la cavité. L'allure du temps de décroissance de l'intensité de la lumière dans les deux cas, en présence et en absence de l'espèce gazeuse est présentée dans la Figure 9.

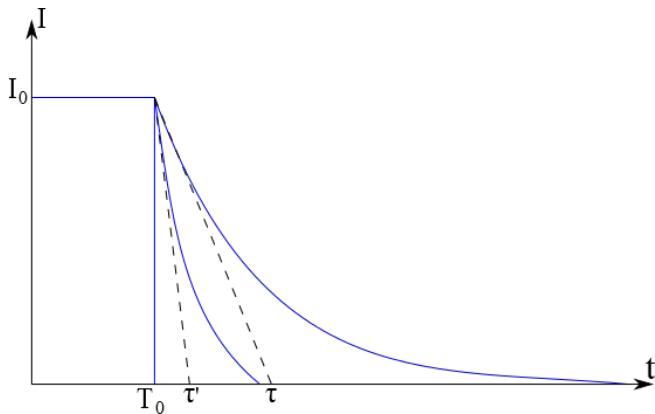


Figure 9 : Temps de réponse du signal détecté en présence ( $\tau'$ ) et en l'absence ( $\tau$ ) de l'espèce gazeuse.

Le coefficient d'absorption de l'espèce absorbante peut être déduit grâce au temps de décroissance de l'intensité de la lumière transmise à travers ce milieu absorbant :

$$\alpha = \frac{1}{c} \cdot \left( \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau} \right) \quad (38)$$

Comme nous l'avons vu, la mesure d'absorption par CDRS ne dépend pas de l'intensité initiale de la source laser, la sensibilité de la mesure n'est pas donc limitée par la fluctuation de l'intensité de la source comme les techniques d'absorption conventionnelle présentées précédemment. En outre, un long chemin absorbant de l'ordre de quelques km, résultant des multiples allers retours de la lumière dans la cavité, permet d'augmenter la sensibilité de la technique.

Cette technique offre des très bons résultats. Une sensibilité de l'ordre de  $10^{-9} \text{ cm}^{-1}$  en utilisant un laser émettant à  $5,38 \mu\text{m}$  a été obtenue par Crosson [37]. On reporte également une limite de détection remarquable de  $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  pour la mesure de vapeur d'eau en utilisant une série de 31 diodes laser DFB (Distributed FeedBack) couplé à fibre permettant de couvrir une région de longueur d'onde de  $1,48$  à  $1,63 \mu\text{m}$  [38]..

### 2.3.4 Spectroscopie photoacoustique (SPA)

L'origine de la détection photoacoustique a été proposée par A. G. Bell en 1880, tout d'abord dans les solides et ensuite dans les gaz. Toutefois, les applications de ce phénomène n'ont pu se développer que beaucoup plus tard, lors de l'invention du microphone dans les années 1930 et de la diode laser infrarouge ainsi que l'utilisation des lasers CO et CO<sub>2</sub> dans les années 1970. Puis, les méthodes de mesure photoacoustique ont trouvé des applications grandissantes en spectrométrie et dans l'étude de l'interaction de la lumière avec la matière.

En spectroscopie photoacoustique (PAS = PhotoAcoustic Spectroscopy), l'absorption optique est transformée en vibrations acoustiques. La Figure 10 représente le principe général d'une expérience de spectroscopie photoacoustique.

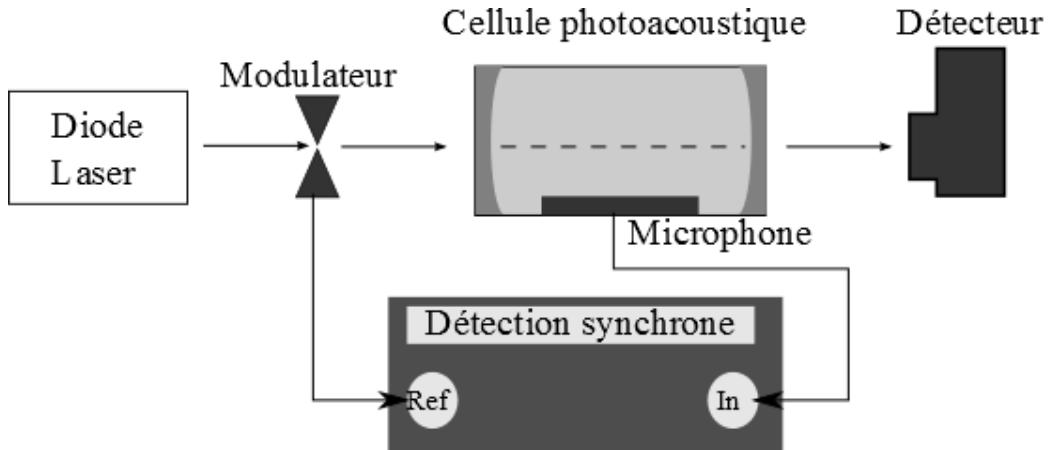


Figure 10 : Banc de mesure de base de la SPA.

Cette technique repose sur la mesure du signal électrique d'un microphone placé dans un milieu gazeux excité par un faisceau laser modulé à la fréquence de résonance de la cellule photoacoustique.

Pour les faibles absorptions, le signal photoacoustique est exprimé par [15] :

$$S = P.C.\alpha \quad (39)$$

Avec :  $P$  : puissance émise par la diode laser (W).

$\alpha$  : coefficient d'absorption de l'espèce gazeuse ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$C$  : constante de la cellule photoacoustique, elle dépend de la géométrie de la cellule et de la fréquence de modulation ( $\text{V.W}^{-1}.\text{cm}$ ).

D'après l'équation (39), le signal photoacoustique ne dépend pas de la longueur du chemin absorbant, ce qui permet de réduire l'encombrement du dispositif. En revanche, le signal est directement proportionnel à la puissance émise du laser, à la réponse de la cellule et au coefficient d'absorption. Le signal photoacoustique peut être amélioré en utilisant une source laser qui délivre une forte puissance. On peut également augmenter la réponse de la cellule PA en choisissant un microphone avec un maximum de sensibilité pour la fréquence du signal PA et en employant une fréquence de modulation correspondant à la fréquence de résonance de la cellule afin d'amplifier au maximum les ondes acoustiques générées dans la cellule.

Cette technique employée avec un résonateur de type Helmholtz a permis d'atteindre une limite de détection remarquable de 3 ppbv pour la mesure du méthane ( $\text{CH}_4$ ) atmosphérique [39] et de 20 ppbv pour la mesure du monoxyde d'azote (NO) [40] en utilisant respectivement des lasers à cascade émettant à  $7,9 \mu\text{m}$  et  $5,4 \mu\text{m}$ .

### 2.3.5 Evaluation des techniques de la SDLA

Toutes les techniques présentées précédemment, à savoir la spectroscopie par modulation en longueur d'onde (WMS) et en fréquence (FMS), la CRDS ainsi que la spectroscopie photoacoustique sont toutes performantes pour la mesure d'absorption des traces de gaz et donnent une sensibilité de mesure en absorption comprise entre  $10^{-6} - 10^{-10}$  cm<sup>-1</sup> [21]. Cependant, chacune de ces techniques présente également des inconvénients différents.

La spectroscopie par modulation est simple à mettre en place comme la spectroscopie d'absorption directe, la sensibilité de ces deux techniques est limitée par la fluctuation de la puissance émise de la source laser, mais celle de la première est améliorée grâce à la translation de la fréquence de mesure à haute fréquence où le bruit en 1/f des composants de la chaîne détection est fortement réduit. La sensibilité peut être améliorée, d'une part, en augmentant la longueur du chemin absorbant par l'utilisation par exemple de cellules multi-passages, et d'autre part, en faisant la mesure à basse pression, lorsque la largeur de la raie d'absorption est fine. La mesure nécessite donc un long chemin absorbant et un système de pompage ce qui rend encombrant le système de détection.

La CRDS permet d'améliorer considérablement la sensibilité de détection grâce à l'augmentation importante du chemin absorbant en utilisant une cavité résonante formée par deux super-miroirs. La limite de mesure de la technique ne dépend pas de la fluctuation de la puissance émise du laser car le coefficient d'absorption est mesuré par la détermination du temps de décroissance d'énergie dans la cavité, ce qui est plutôt limité par la qualité de réflexion des miroirs de la cavité. La principale difficulté de cette technique est de coupler un mode laser injecté dans la cavité avec un mode résonant. En effet, la largeur des modes longitudinaux de la cavité est très fine, de l'ordre de quelques kHz, tandis que celles du laser est de l'ordre de MHz. La cavité n'est alors remplie que partiellement [21].

La détection par ces techniques nécessite toujours un photodétecteur qui n'existe que pour certaines gammes de longueur d'onde dans l'infrarouge. Le changement de la gamme de longueur d'onde d'émission implique également le changement du photodétecteur. La spectroscopie photoacoustique permet de s'affranchir de ce problème en faisant la détection avec un microphone, considéré comme un détecteur universel pour toutes les sources lasers car très large bande. La sensibilité de la PA est comparable à celle de la CRDS mais ne dépend pas de la longueur de la cavité résonnante, ce qui permet de réduire l'encombrement des dispositifs. La difficulté de la PA est liée à la fréquence de résonance du microphone, de l'ordre de quelques kHz, où le bruit basse fréquence peut limiter la sensibilité de la mesure.

En 2002, A. Kosterev et al. de l'équipe de F. Tittel [41], ont proposé une nouvelle approche de spectroscopie photoacoustique nommée spectroscopie photoacoustique par quartz (QEPAS pour Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectroscopie). Cette technique consiste à remplacer le microphone de la SPA par un diapason de quartz (QTF pour Quarz Tuning Fork en anglais) qui possède des propriétés intéressantes. En effet, le diapason à quartz est petit, moins couteux et fonctionne à plus haute fréquence (à 32.7 kHz) que le microphone, ce qui permet de réduire encore plus la taille de la cellule de gaz et de rendre la

mesure QEPAS plus sensible que la SPA conventionnelle. Ce composant possède en plus un facteur de qualité très élevé. Ce sont les raisons pour lesquelles nous avons choisi d'utiliser la technique QEPAS pour la réalisation des capteurs compacts de gaz. Une explication détaillée de cette technique sera donnée dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

### 3. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre le contexte de notre étude sur la détection de trace de gaz par spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables. Les espèces gazeuses visées sont toutes les deux des polluants hydrocarbures dont on souhaite détecter et mesurer les rejets dans l'atmosphère : le méthane et l'éthylène.

Le méthane est le deuxième gaz important à effet de serre, sa concentration est repartie à la hausse depuis 2007. L'éthylène est le produit pétrochimique le plus fabriqué dans le monde entier et constitue la base d'un grand nombre de molécules dans l'industrie chimique. L'éthylène est en outre un gaz d'intérêt biologique. En effet, l'étude des émissions d'éthylène par les plantes peut nous fournir davantage d'informations sur différents processus physiologiques et biochimiques des plantes, tels que le développement, la germination des graines, la maturation des fruits, la détermination du sexe, l'initiation de racines...

Le principe de base de la SDLA et les éléments spectroscopie ont été également décrits. Enfin, certaines techniques issues de la SDLA, notamment leur mise en œuvre et leur sensibilité, ont été présentées. Parmi ces techniques, la spectroscopie photoacoustique (SPA) et en particulier la QEPAS dont le principe sera détaillé dans le chapitre 3, est un candidat bien adapté à la réalisation de capteurs compacts.



## Références

- [1] M. Jahjah, “Mise au point d’un système innovant de spectroscopie d’absorption multigaz par diode laser accordable dans le moyen infrarouge,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2011.
- [2] M. Zghal, “Télédétection laser des polluants organiques,” Thèse à l’Université des Science, des Techniques et de Médecine de Tunis, 2000.
- [3] G. M. Initiative, “Émissions mondiales de méthane et mesures de réduction possibles,” *Rapp. l’Environmental Prot. Agency des États-Unis*, pp. 1–4, 2010.
- [4] T. F. Stocker and D. Qin, “Changements climatiques 2013-Les éléments scientifique,” *Rapp. d’évaluation du Groupe d’experts Intergouv. sur l’évolution du Clim.*, p. 11, 2013.
- [5] P. C. France, J. Willem, P. Friedlingstein, and G. Munhoven, “Carbon and Other Biogeochemical Cycles,” *Rep. Intergov. Panel Clim. Chan*, p. 493, 2013.
- [6] S. Sawada and T. Totsuka, “Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylene,” *Atmos. Env.*, vol. 20, no. 5, pp. 821–832, 1986.
- [7] A. P. Altshuller, “Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States,” *Atmos. Env.*, vol. 17, no. 11, pp. 2131–2165, 1983.
- [8] L. Derendorp, R. Holzinger, A. Wishkerman, F. Keppler, and T. Röckmann, “Methyl chloride and C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbon emissions from dry leaf litter and their dependence on temperature,” *Atmos. Env.*, vol. 45, no. 18, pp. 3112–3119, 2011.
- [9] G. Barrefors and G. Petersson, “Volatile hydrocarbons from domestic wood burning,” *Chemosphere*, vol. 30, no. 8, pp. 1551–1556, 1995.
- [10] E. Canada, “<http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=Fr&n=0C828850-1>.” .
- [11] F. Vandenbussche, I. Vaseva, K. Vissenberg, and D. Van Der Straeten, “Ethylene in vegetative development: a tale with a riddle,” *New Physiol.*, vol. 194, no. 4, pp. 895–909, 2012.
- [12] L. A. Chaves Soares and P. C. De Mello-Farias, “Ethylene and fruit ripening : From illumination gas to the control of gene expression , more than a century of discoveries,” *Genet. Mol. Biol.*, vol. 515, no. 3, pp. 508–515, 2006.
- [13] N. M. Villarreal, C. A. Bustamante, P. M. Civello, and G. A. Martínez, “Effect of ethylene and 1-MCP treatments on strawberry fruit ripening.,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 4, pp. 683–9, Mar. 2010.
- [14] J. C. Pech, M. Bouzayen, and A. Latché, “Climacteric fruit ripening: Ethylene-dependent and independent regulation of ripening pathways in melon fruit,” *Plant Sci.*, vol. 175, no. 1–2, pp. 114–120, 2008.

- [15] M. W. Sigrist, *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Jonh Wiley. 1994.
- [16] A. Fried, “Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons,” *J. Geophys. Res.*, vol. 108, no. D20, p. 8798, 2003.
- [17] B. P. Wert, A. Fried, S. Rauenbuehler, J. Walega, and B. Henry, “Design and performance of a tunable diode laser absorption spectrometer for airborne formaldehyde measurements,” *J. Geophys. Res.*, vol. 108, no. D12, pp. 4350–4364, 2003.
- [18] J. Reid, J. Shewchun, B. K. Garside, and E. A. Ballik, “High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers,” *Appl. Opt.*, vol. 17, no. 2, pp. 300–306, 1978.
- [19] Y. Q. Li, K. L. Demerjian, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, J. B. McManus, and S. C. Herndon, “Measurement of formaldehyde, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide at whiteface mountain using a dual diode laser system,” *J. Geophys. Res.*, vol. 109, no. D16, pp. 148–227, 2004.
- [20] G. Moreau, C. Robert, V. Catoire, M. Chartier, C. Camy-Peyret, N. Huret, M. Pirre, L. Pomathiod, and G. Chalumeau, “Spirale: a multispecies in situ ballonborne instrument with six tuable diode laser spectrometers,” *Appl. Opt.*, vol. 44, no. 28, pp. 5972–5589, 2005.
- [21] A. Vicet, “Etude et réalisation d’un analyseur multigaz à diodes lasers accordables,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2001.
- [22] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*, Springer V. 2003.
- [23] E. D. Hinkley, R. T. Ku, and P. L. Kelley, *Laser Monitoring of the Atmosphere*. Springer Berlin Heidelberg, 1976.
- [24] D. Mammez, “Détection de molécules gazeuses d’intérêt atmosphérique par spectrométrie infrarouge avec laser à cascade quantique largement accordable,” Thèse à l’Université de Reims Chapagne - Ardenne, 2013.
- [25] J. Humlcek, “Optimized computation of the voigt and complex probability functions,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 27, no. 4, pp. 437–444, 1982.
- [26] E. E. Whiting, “An empirical approximation to the Voigt profile,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 8, no. 6, pp. 1379–1384, 1968.
- [27] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V.

- Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, and G. Wagner, “The HITRAN2012 molecular spectroscopic database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 130, pp. 4–50, Nov. 2013.
- [28] G. Durry and G. Megie, “Atmospheric CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O monitoring with near-infrared InGaAs laser diodes by the SDLA, a balloonborne spectrometer for tropospheric and stratospheric in situ measurements,” *Appl. Opt.*, vol. 38, no. 36, pp. 7342–7354, 1999.
  - [29] G. Durry, I. Pouchet, N. Amarouche, T. Danguy, and G. Megie, “Shot-noise-limited dual-beam detector for atmospheric trace gas monitoring with near-infrared diode lasers,” *Appl. Opt.*, vol. 39, no. 30, pp. 5609–5619, 2000.
  - [30] L. Christophe, “Développement d’un système de mesure de radicaux hydroxyles par Spectroscopie d’Absorption en Cavité Résonante Hors d’Axe,” Thèse à l’Université du Littoral Côte d’Opale, 2012.
  - [31] J. M. Supplee, E. A. Whittaker, and W. Lenth, “Theoretical description of frequency modulation and wavelength modulation spectroscopy.,” *Appl. Opt.*, vol. 33, no. 27, pp. 6294–302, Sep. 1994.
  - [32] S. Schilt, “Mesure de traces de gaz à l’aide de lasers à semi-coducteur,” Thèse à l’Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2002.
  - [33] M. Kroll, J. A. McClintock, and O. Ollinger, “Measurement of gaseous oxygen using diode laser spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 18, p. 1465, 1987.
  - [34] J. C. Nicolas, A. N. Baranov, Y. Cuminal, Y. Rouillard, and C. Alibert, “Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy of Carbon Monoxide Around 2.35 microm.,” *Appl. Opt.*, vol. 37, no. 33, pp. 7906–11, Nov. 1998.
  - [35] E. De Borniol, “Etude des bruits limitant la sensibilité d’un spectromètre d’absorption différentielle à diode laser infrarouge,” Thèse à l’Université Joseph Fourier - Grenoble I, 1999.
  - [36] A. O’Keefe and D. A. G. Deacon, “Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 59, no. 12, p. 2544, 1988.
  - [37] E. R. Crosson, P. Haar, G. A. Marcus, H. A. Schwettman, B. A. Paldus, T. G. Spence, and R. N. Zare, “Pulse-stacked cavity ring-down spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 70, no. 4, 1999.
  - [38] P. Macko, D. Romanini, S. N. Mikhailenko, O. V. Naumenko, S. Kassi, A. Jenouvrier, V. G. Tyuterev, and A. Campargue, “High sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy of water in the region of the 1.5μm atmospheric window,” *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 227, no. 1, pp. 90–108, Sep. 2004.
  - [39] A. Grossel, V. Zeninari, L. Joly, B. Parvitte, D. Courtois, and G. Durry, “New improvements in methane detection using a Helmholtz resonant photoacoustic laser

- sensor: a comparison between near-IR diode lasers and mid-IR quantum cascade lasers.,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 63, no. 5, pp. 1021–8, Apr. 2006.
- [40] A. Grossel, V. Zéninari, L. Joly, B. Parvitte, G. Durry, and D. Courtois, “Photoacoustic detection of nitric oxide with a Helmholtz resonant quantum cascade laser sensor,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 51, no. 2, pp. 95–101, Oct. 2007.
- [41] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, R. F. Curl, and F. K. Tittel, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy.,” *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 21, pp. 1902–4, Nov. 2002.





## **Chapitre 2**

**Les diodes moyen-infrarouge  
pour la SDLA**

## 1. Introduction

Les diodes laser infrarouges sont employées en spectroscopie depuis les années 1970. La maîtrise de l'ingénierie quantique et le progrès de la technique de croissance des couches très minces permettent de réaliser aujourd'hui des sources diodes laser performantes fonctionnant en continu voire à température ambiante, émettant quasi sans discontinuité du proche infrarouge jusqu'au domaine du TéraHertz. De plus, la compacité des diodes laser comparée aux autres sources lasers solides ou à gaz est un atout majeur pour la réalisation de systèmes de détection portables à faible consommation.

Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter rapidement les principes de base et le fonctionnement des diodes laser, basé sur le phénomène de l'émission stimulée découvert par Albert Einstein en 1917. En effet, le mot « LASER » est l'acronyme de « Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation ». Nous décrirons par la suite les différents éléments qui permettent de concevoir une diode laser, à savoir les différentes filières des matériaux semi-conducteurs, le design de leur zone active ainsi que la technique de fabrication des composants. Les propriétés spécifiques des diodes laser pour la spectroscopie des gaz seront également présentées. Enfin, la dernière partie du chapitre présentera différentes étapes de la caractérisation des diodes laser accordables en vue de leur application en spectroscopie.

## 2. Diode laser : principe de base

### 2.1 Emission et absorption de photons

L'interaction d'un rayonnement électromagnétique (photon) d'énergie  $h\nu$  avec d'un électron qui possède plusieurs niveaux d'énergie électronique discret, par exemple  $E_1$  et  $E_2$  ( $E_1 > E_2$ ), peut produire trois phénomènes différents (Figure 1).

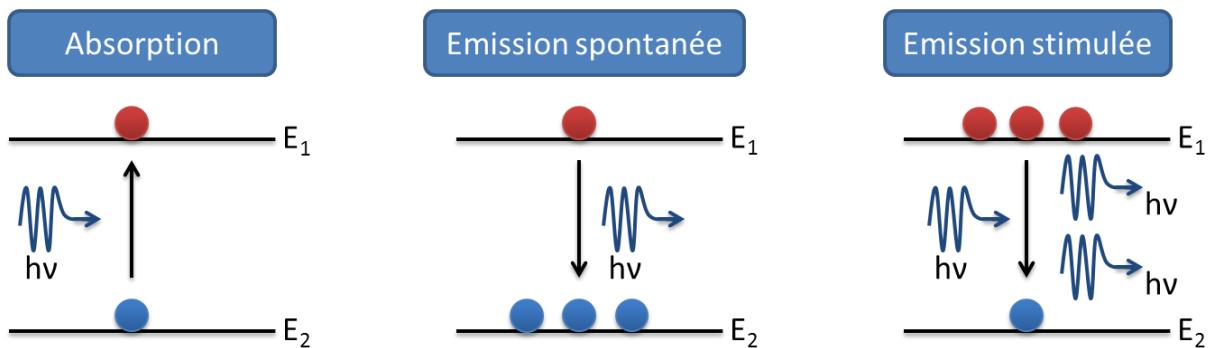


Figure 1 : Absorption, émission spontanée et émission stimulée par photon entre deux niveaux d'énergie électronique.

- Absorption : un électron va passer de l'état d'énergie électronique fondamental  $E_2$  à un autre état d'énergie électronique supérieur  $E_1$  lorsqu'il absorbe un photon d'énergie  $h\nu$  qui correspond à l'écart  $E_1 - E_2$  entre les deux niveaux.
- Emission spontanée : comme l'état d'énergie excité n'est pas stable, l'électron va se désexciter et retomber dans l'état d'énergie électronique fondamental  $E_2$  en émettant d'un photon d'énergie  $h\nu$ .
- Emission stimulée : en présence d'un photon d'énergie  $h\nu$ , l'électron qui se trouve dans l'état excité  $E_1$  peut revenir à l'état fondamental  $E_2$  en produisant un second photon identique au photon incident (même fréquence, même direction de propagation, même polarisation et même phase). Un photon génère deux photons : ce processus permet alors d'amplifier de la lumière à la fréquence  $\nu$ .

Si les deux photons identiques issus de l'émission stimulée sont à leur tour recyclés pour exciter deux autres électrons, on aura alors quatre photons ayant les mêmes propriétés et ainsi de suite: l'amplification de la lumière se fait à grande échelle. On obtient donc l'effet laser, basée sur le phénomène d'émission stimulée.

## 2.2 Fonctionnement d'un laser

Les lasers sont des sources de lumières cohérentes, constituées d'une source de pompage et d'un milieu d'amplificateur placé à l'intérieur d'une cavité résonnante.

### 2.2.1 Milieu d'amplificateur et source de pompage

Le milieu d'amplificateur ou la zone active du laser peut être liquide, solide ou gazeux. Il est le milieu dans lequel l'effet laser se produit, c'est-à-dire qu'il amplifie les ondes lumineuses par l'émission stimulée.

Pour obtenir une amplification, on doit faire en sorte que le maximum d'électrons soient excités pour qu'ils puissent provoquer le maximum d'émission stimulée. Dans un système à deux niveaux, l'intensité de la lumière de fréquence  $\nu$  qui se propage à travers le milieu d'amplificateur est donnée par :

$$I(z) = I_0 \cdot \exp[(N_1 - N_2)\sigma(\nu)z] \quad (1)$$

Où :  $N_1$  et  $N_2$  sont les densités de population électroniques de l'état d'énergie  $E_1$  et  $E_2$  ( $m^{-3}$ )

$\sigma(\nu)$  est la section efficace d'absorption du milieu d'amplificateur ( $m^2$ )

Lorsque  $N_1$  est très supérieur à  $N_2$ , on a l'inversion de population.

Pour réaliser l'inversion de population, il faut avoir une source de pompage qui fournit l'énergie nécessaire aux électrons afin de les faire monter dans un état excité, car à l'équilibre

thermodynamique la majorité des électrons se trouvent dans l'état d'énergie le plus bas. Le pompage peut être réalisé par l'injection de photon (pompage optique) ou par l'application d'un courant (pompage électrique).

## 2.2.2 Cavité résonnante

L'amplification de la lumière par la zone active ne suffit pas à la production d'une onde cohérente. En effet, les photons générés dans la zone active peuvent être émis dans toutes les directions. Pour obtenir une onde lumineuse cohérente, il faut réinjecter les photons dans la zone active. C'est le rôle de la cavité résonnante constituée de la zone active associée à deux miroirs de coefficient de réflexion  $r_1$  et  $r_2$  (Figure 2). Les photons générés oscillent dans la cavité, ce qui permet l'établissement du rayon laser.

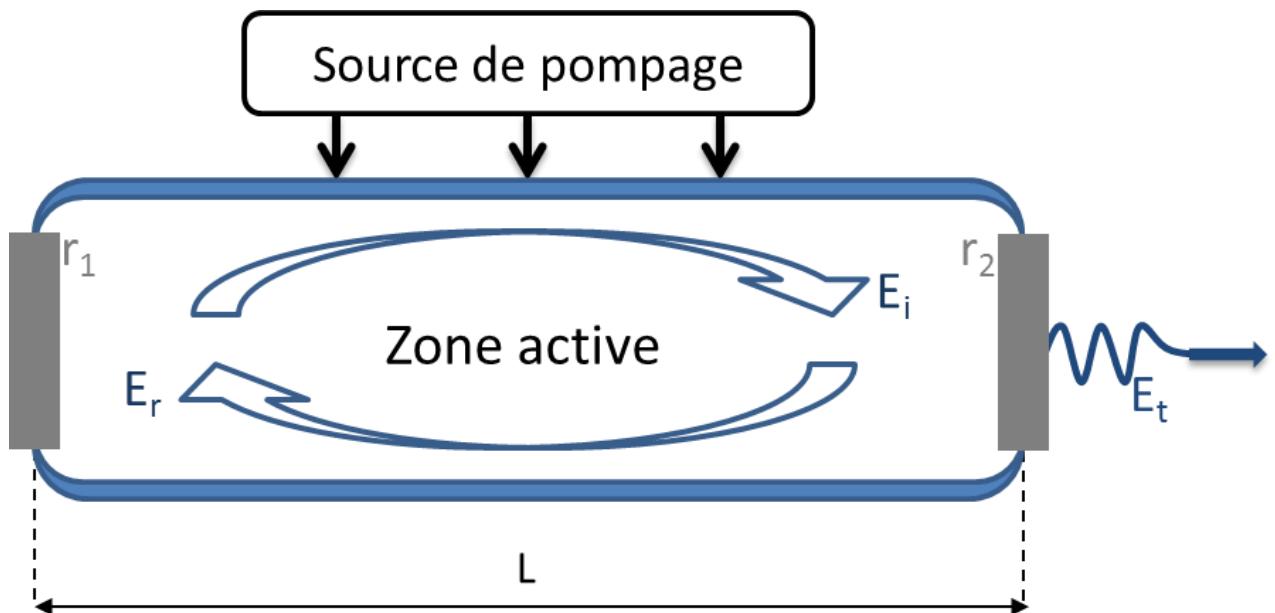


Figure 2 : Schéma de principe d'une cavité laser

Si on considère  $g$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) le gain du milieu amplificateur et  $\alpha$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) les pertes internes qui comprennent les pertes par transmission aux niveaux des miroirs et les pertes par absorptions parasites, on montre que le champ électrique dans la cavité s'exprime par [1] :

$$E = E_0 \frac{\exp(i\omega t)}{(1 - r_1 r_2) \exp[(g - \alpha)L] \exp(i2kL)} \quad (2)$$

Où :  $E_0$  est l'amplitude du champ incident ( $\text{V/m}$ ) et  $L$  est la longueur de la cavité ( $\text{m}$ )

Pour que le rayonnement du laser puisse s'établir à l'intérieur de la cavité, il faut que ce champ diverge, c'est-à-dire que le dénominateur tende vers 0. Ceci conduit à deux conditions qu'il faut remplir : la condition sur le gain et la condition sur la phase.

### 2.2.2.1 Condition sur le gain

Le gain du milieu amplificateur doit compenser les pertes internes pour avoir amplification laser. La condition d'oscillation laser s'écrit alors :

$$r_1 r_2 e^{(g-\alpha)L} \geq 1 \quad (3)$$

L'expression de la valeur seuil du gain peut s'écrire sous la forme :

$$g_{\text{seuil}} = \alpha + \frac{1}{L} \ln\left(\frac{1}{r_1 r_2}\right) \text{ ou } g_{\text{seuil}} = \alpha + \frac{1}{2L} \ln\left(\frac{1}{R_1 R_2}\right) \quad (4)$$

Où :  $R_1$  et  $R_2$  sont les pouvoirs réflecteurs des miroirs ( $r_i = \sqrt{R_i}$ )

### 2.2.2.2 Condition sur la phase

Après un aller-retour dans la cavité résonnante, l'onde lumineuse doit se retrouver avec la même phase à  $2\pi$  près, la condition imposée sur la phase est telle que :

$$e^{2ikL} = 1 \quad (5)$$

Où :  $kL = m\pi$  et  $k = 2\pi n_{\text{eff}}/\lambda$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde (m)

Les longueurs d'ondes permises dans la cavité sont alors données par :

$$\lambda_m = \frac{2n_{\text{eff}} L}{m} \quad (6)$$

Où  $m$  est le numéro du mode qui doit être un nombre entier,  $\lambda_m$  est la longueur d'onde du mode permis,  $n_{\text{eff}}$  est l'indice effectif du guide, et  $L$  (m) est la longueur de la cavité.

L'équation (6) fait apparaître un nombre discret de modes à l'intérieur de la cavité. On nommera ISL (Intervalle Spectral Libre) la distance spectrale existante entre deux modes longitudinaux consécutifs. L'ISL peut être calculé en fonction de la fréquence ou en fonction de la longueur d'onde.

$$\Delta\nu = \frac{c}{2n_{\text{eff}} L} \text{ (en fréquence)} \quad (7)$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2n_{\text{eff}} L} \text{ (en longueur d'onde)} \quad (8)$$

Cette dernière expression correspond à une cavité résonnante, à l'exemple d'une cavité Fabry-Pérot (FP) dont la longueur définit les longueurs d'onde d'émission possible du laser.

Dans un laser Fabry-Pérot, les modes sont espacés de l'ISL, la cavité sera résonnante pour tous les modes vérifiant ces deux conditions (de gain et de phase). Le spectre d'émission d'un

laser Fabry-Pérot (Figure 3) est alors obtenu par convolution des modes permis dans la cavité avec la courbe de gain du milieu amplificateur.

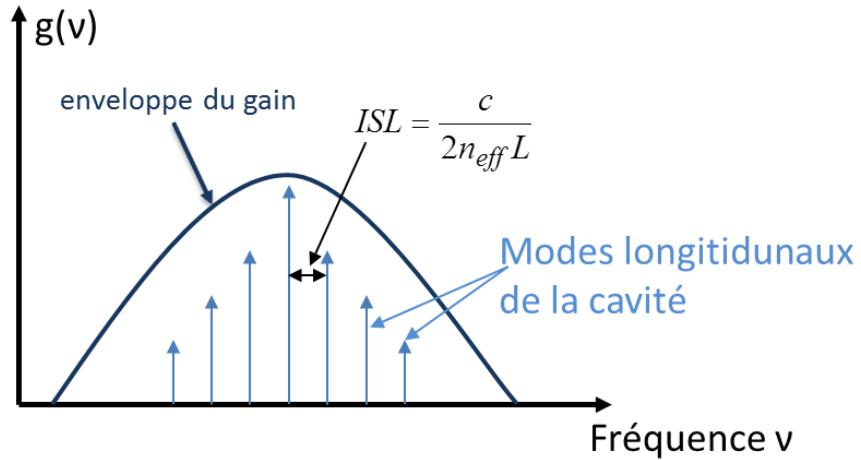


Figure 3 : Schéma simplifié du spectre d'émission d'un laser Fabry-Pérot

Nous avons précédemment expliqué le principe de base et le fonctionnement d'un laser. Il existe plusieurs types de lasers tels que les lasers à colorants organiques, les lasers à gaz, les lasers à fibres, les lasers à semi-conducteur...

C'est ce dernier type de laser que nous allons utiliser dans cette thèse pour développer les capteurs de gaz.

Les lasers à semi-conducteurs se distinguent des autres types de laser à de nombreux points de vue. Premièrement, ils peuvent être conçus pour permettre un pompage électrique et leurs dimensions, quelques centaines de microns de long pour une dizaine de microns de large, leur donne un caractère extrêmement compact. D'autre part, leur consommation électrique est faible et l'utilisation de ces dispositifs est simple. En plus, ils bénéficient d'une grande flexibilité concernant la longueur d'onde d'émission. En effet, en jouant sur la composition des alliages constituant le milieu actif, on peut choisir quasiment sans discontinuité la longueur d'onde de fonctionnement du laser qui peut d'étendre du visible au moyen infrarouge. Ils ont également une forte capacité de modulation et peuvent fournir une forte puissance de sortie de l'ordre de quelques mW jusqu'à plusieurs Watts en continu.

Les diodes laser infrarouge, fonctionnant pour certaines en régime continu et à température ambiante sont de très bonnes sources accordables pour réaliser des systèmes de détection portables et de faible consommation.

La partie qui suit dans ce chapitre consiste à expliquer les différentes filières de laser à semi-conducteur, les particularités de composition des zones actives ainsi que la fabrication de ces composants.

### 3. Lasers à semi-conducteur

Les lasers à semi-conducteur sont des lasers dont le milieu amplificateur est un semi-conducteur. Ils peuvent émettre par la tranche (Figure 4) ou par la surface et sont composés d'un milieu actif où se produisent les recombinaisons radiatives et de couches d'indices optiques faibles pour permettre de confiner la lumière dans le milieu actif. La cavité résonnante est formée par les deux miroirs que constituent les faces clivées du cristal.

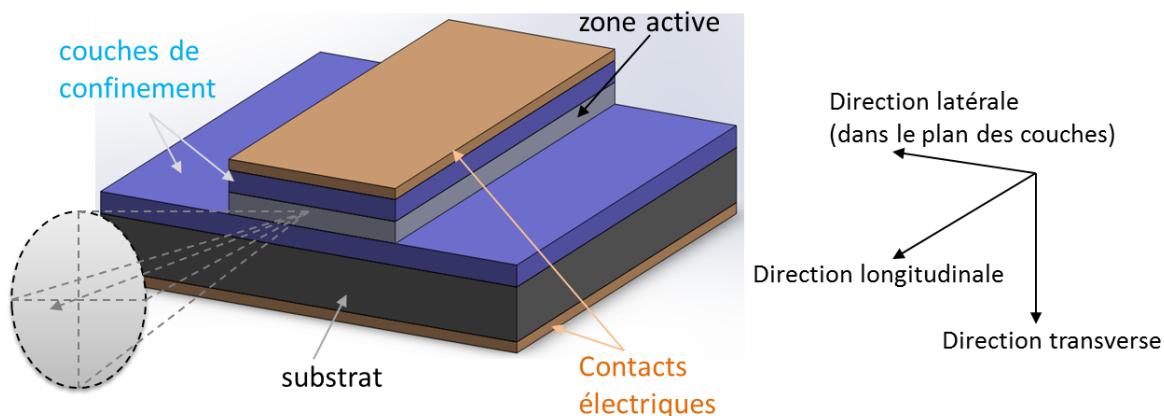


Figure 4 : Schéma d'un laser à semi-conducteur à émission par la tranche

Le principe d'utilisation d'un semi-conducteur comme milieu actif pour réaliser une amplification des ondes lumineuses par l'émission stimulée a été établi par Basov en 1959 [2]. Mais il a fallu attendre deux ans après pour que Hall et al réussit à réaliser le premier laser à semi-conducteur à homojonction émettant vers  $0,79 \mu\text{m}$  sur GaAs [3]. Cependant, les premières diodes (jonction PN) laser avaient besoin d'une forte densité de courant (environ  $10^5 \text{ A/cm}^2$ ) pour atteindre l'inversion de population. Ces fortes valeurs de courant induisaient un échauffement du dispositif, il s'ensuivait une destruction rapide de celui-ci. Toutefois, le progrès de la maîtrise des techniques de croissance des matériaux dans les années 70, notamment l'apparition de la technique d'épitaxie par jets moléculaires [4]–[6], ont permis une rapide évolution des diodes laser.

La longueur d'onde d'émission des diodes laser infrarouges peut couvrir une large gamme de  $0,5$  à  $30 \mu\text{m}$  mais elle dépend des matériaux utilisés pour fabriquer ces diodes. Nous allons ensuite présenter les différentes filières de lasers à semi-conducteur.

#### 3.1 Filières matériaux à semi-conducteur

Les diodes laser peuvent être classées dans deux catégories différentes tels que : matériaux appartenant au groupe III-V (à base de GaAs, InP, GaSb, ou InAs) et matériaux appartenant au groupe IV-IV (à base de Pb). La Figure 5 présente la plage spectrale accessible par différents types de diodes laser à base des matériaux semi-conducteurs III-V :

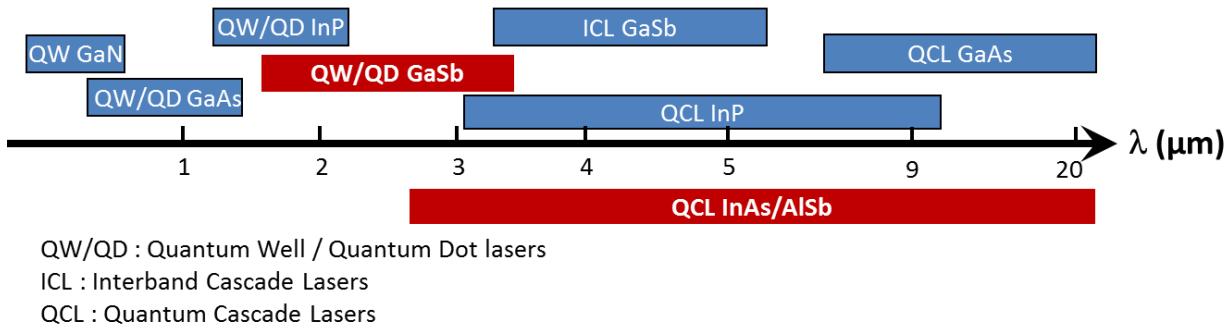


Figure 5 : Différents types de diodes laser à semi-conducteurs III-V en fonction de la longueur d'onde d'émission

En exploitant les transitions inter-bande des matériaux semi-conducteurs III-V, on peut obtenir un fonctionnement en continu et à température ambiante dans une grande partie de la gamme 0,6 – 3,54 μm. La filière de l’arsénure de gallium (GaAs) a permis de répondre à des applications dans le visible alors que celle du phosphure d’indium (InP) a été développée pour les télécommunications à 1,33 et 1,55 μm. La filière de nitride de gallium (GaN) et des antimoniuress permettent la réalisation de diodes laser émettant dans le visible bleu et dans la gamme spectrale moyen infrarouge de 1,5 à 3,54 μm, respectivement. Le terme « antimoniuress » désigne la famille de matériaux regroupant les matériaux à base d’antimoine (Sb), mais aussi arsénure d’indium (InAs) épitaxiés soit sur un substrat de GaSb, soit sur un substrat d’InAs.

Au-delà de 3,5 μm, on doit utiliser un autre type de zone active telle que les lasers à cascade quantique intra-bande (QCL pour Quantum Cascade Lasers) [7],[8] ou les lasers à cascade inter-bande (ICL pour Interband Cascade Laser) [9]–[11]. Ces deux types de composants génèrent dans leur zone active un effet de cascade qui amplifie très efficacement la lumière. Cependant, les QCLs exploitent les transitions optiques à l’intérieur d’une même bande, celle de conduction, tandis que celles-ci se font entre la bande de conduction et de valence pour les ICLs. Apparus depuis une quinzaine d’années sur le substrat InP [12], la transposition du concept sur GaAs [13],[14] et sur InAs [15] a permis aux QCLs de couvrir une large gamme de longueurs d’ondes allant de 3 μm [16] jusqu’à l’infrarouge lointain dans le domaine TéraHertz [17].

Ces composants ont connu une amélioration impressionnante de leurs performances ces dernières années grâce à la flexibilité de design de leur zone active et à la puissance optique importante émise pouvant aller de quelques mW à plusieurs Watts, particulièrement intéressante pour les applications acoustiques en SDLA.

Une autre alternative consiste à utiliser les matériaux semi-conducteurs II-VI ou IV-IV (PbTe, PbSe). Les différentes diodes laser à base de Pb [18]–[20], peuvent couvrir une large gamme spectrale pouvant aller de 4 à 30 μm [18]. Mais à ce jour, aucun fonctionnement laser en régime continu à température ambiante n’a été démontré avec ces matériaux, ce qui rend difficile leur intégration dans des systèmes compacts et portables.

Nous avons expliqué les différentes filières de semi-conducteur qui permettent de réaliser les diodes laser infrarouges. Nous nous intéressons maintenant à la zone active de ces composants et présentons notamment la structure des diodes laser à base d'antimoniures émettant à 2,3 et vers 3,3  $\mu\text{m}$ .

## 3.2 Zones actives

### 3.2.1 Puits quantiques

Depuis la découverte et la maîtrise de la technique de croissance en couches très minces, les zones actives constituant les diodes laser sont généralement réalisées à base de puits quantiques.

Un puits quantique est constitué d'une fine couche de semi-conducteur de faible énergie de bande interdite (gap) (SC1) intercalée entre deux couches épaisses d'un autre semi-conducteur de plus grand gap (SC2). Dans un puits quantique, le mouvement des électrons et des trous est confiné dans une direction de l'espace et libre dans les deux autres directions. (Figure 6).

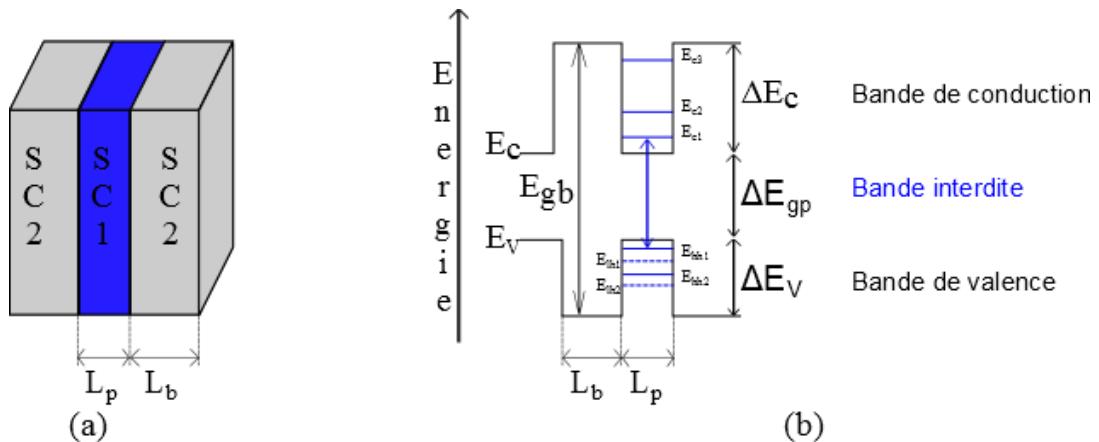


Figure 6 : a) Illustration d'un puits quantique ; b) Niveaux d'énergie dans un puits quantique

L'émission radiative des lasers à puits quantiques a lieu lors de la recombinaison des électrons ( $e^-$ ) de la bande de conduction (BC) avec les trous ( $h^+$ ) de la bande de valence (BV). Suivant le matériau utilisé pendant la croissance et plus précisément selon la nature de la discontinuité de bande interdite, il existe trois types de puits quantiques (Figure 7). Dans les lasers à puits quantiques de type I [21] les porteurs libres (électrons et trous) sont confinés dans le même matériau alors que dans ceux de type II [22] et III [23] les porteurs sont confinés dans deux matériaux adjacents.

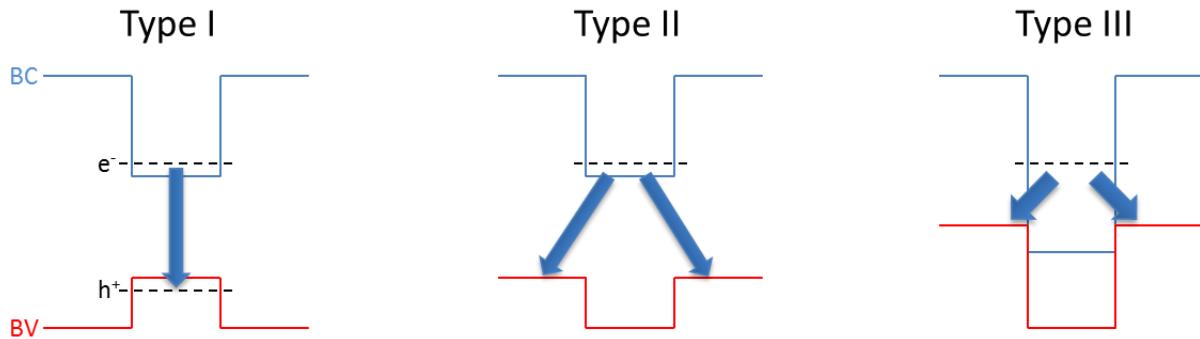


Figure 7 : Différentes catégories de puits quantiques

Pour des puits quantiques de type I, l'énergie du photon dépend des énergies de confinement des porteurs et du gap du matériau puits. Le recouvrement des fonctions d'onde des électrons et des trous est élevé. A l'inverse, celui-ci est faible pour des puits de type II et III, où les porteurs sont confinés dans deux matériaux adjacents. L'efficacité des recombinaisons radiatives s'en trouve amoindrie par rapport au type I.

### 3.2.2 Structure des lasers émettant vers 2,3 μm et 3,3 μm

Les diodes laser évoquées dans ce manuscrit sont des lasers fabriqués sur substrat GaSb à l'IES. Leur zones actives sont des structures à multi-puits quantiques de type I. Les puits sont en InGaAsSb et les barrières en GaAlAsSb pour une émission inférieure à 3,1 μm. Au-delà de 3,1 μm, il faut utiliser les barrières en quinaire en InAlGaAsSb. En effet, la longueur d'onde d'émission de ces composants peut être ajustée en faisant varier le nombre de puits, la composition de matériau et/ou en changeant l'épaisseur des puits et de la barrière.

Nous présentons par exemple à la Figure 8 la structure de bande des lasers émettant à 2,3 μm.

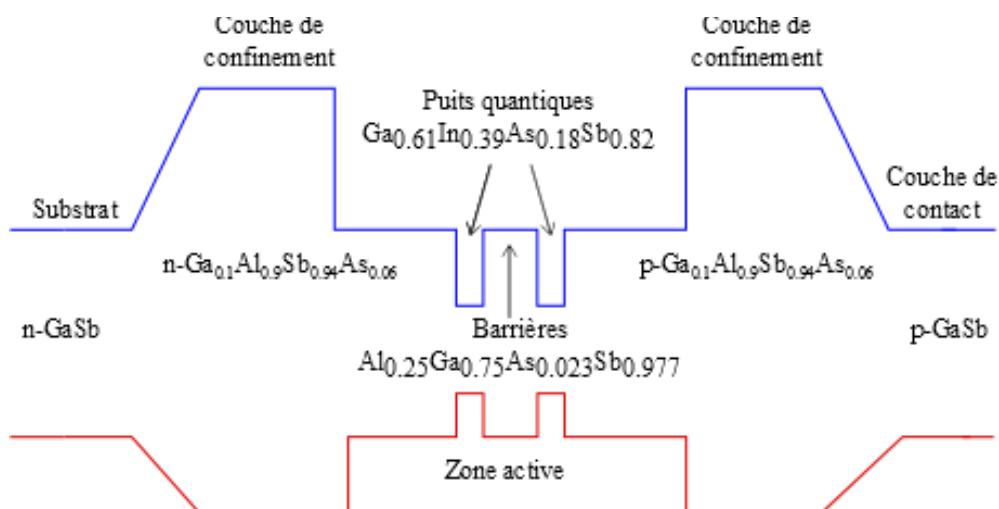


Figure 8 : Structure de bandes d'un laser émettant à 2,3 μm.

Comme l'illustre la figure ci-dessus, la zone active de la structure d'étude est constituée de deux puits quantiques en  $\text{Ga}_{0.61}\text{In}_{0.39}\text{As}_{0.18}\text{Sb}_{0.82}$  de 14 nm d'épaisseur chacun, d'une barrière en  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}_{0.023}\text{Sb}_{0.977}$  (quaternaire) d'épaisseur 29 nm. Le guide d'onde est constitué de deux couches du même quaternaire d'une épaisseur de 375 nm. Enfin, la zone est insérée entre deux couches de confinement en  $\text{Ga}_{0.90}\text{Al}_{0.10}\text{Sb}_{0.94}\text{As}_{0.06}$ . Le rôle de ces dernières est de confiner la lumière dans la zone active, car leur indice de réfraction est inférieur à celui de la zone active.

Les diodes laser à puits quantiques en GaInAsSb/AlGaAsSb sur substrat GaSb présentent de très bonnes caractéristiques pour la gamme de longueur d'onde de 2 à 2,7  $\mu\text{m}$  : faible densité de courant de seuil (autour de 50  $\text{A}/\text{cm}^2$  par puits) et des efficacités quantiques internes de 95% [24], puissance de sortie d'une centaine de mW en régime continu [25]–[27]. Néanmoins, les performances se dégradent quand on progresse vers les grandes longueurs d'onde. Par exemple, les lasers réalisés à 3,04  $\mu\text{m}$  [28] ont atteint une densité de courant de seuil de 343  $\text{A}/\text{cm}^2$  et montré une puissance de sortie seulement de 2 mW.

L'augmentation en longueur d'onde pour les lasers à puits quantiques de type I en GaInAsSb/AlGaAsSb se confronte à deux complications majeures : l'augmentation du processus de recombinaison non radiatif Auger qui fait croître la densité de courant de seuil [29] et la descente du niveau de la bande de valence des puits qui entraîne une diminution du confinement des trous dans les puits [30].

Afin d'éviter cette dégradation, on peut apporter deux modifications : soit augmenter l'épaisseur des puits à composition égale, soit augmenter la composition d'aluminium dans la barrière [31]. Toutefois, dans les deux cas, ces solutions restent limitées. Pour la première solution, le fait de doubler l'épaisseur du puits de 10 nm à 20 nm ne permet que d'augmenter de 0,2 à 0,3  $\mu\text{m}$  [32], ce qui n'est pas suffisant pour atteindre les grandes longueurs d'onde. Pour la deuxième solution, l'augmentation de 35% de la teneur en aluminium a permis d'obtenir une émission à 3,1  $\mu\text{m}$  en continu à 12°C avec une puissance de 80 mW [33]. Néanmoins, cette solution induit une augmentation de la discontinuité dans la bande de conduction et génère un confinement important des électrons (augmentation de l'offset  $\Delta E_c$ ) ce qui entraîne une distribution inhomogène des électrons qui s'accompagne d'une augmentation de la densité de courant de seuil. Du fait de ces limitations, on peut conclure que le matériau AlGaAsSb atteint ses limites à 3,1  $\mu\text{m}$ .

Pour s'affranchir de ce problème, Grau et al ont proposé une solution qui consiste à employer un nouveau matériau en quinaire AlGaInAsSb [34]. En effet, l'ajout d'indium à la barrière permet de diminuer l'énergie du gap des barrières et les discontinuités entre les bandes de conduction. De plus, l'augmentation de l'arsenic dans les barrières fait baisser le niveau de la bande de valence, ce qui permet un bien meilleur confinement des trous dans les puits.

La Figure 9 permet de comparer les barrières quaternaire et quinaire. Elle montre en effet le diagramme de bande d'une structure imaginaire composée de quatre puits en GaInAsSb.

Les trois premiers puits sont entourés de barrières en quaternaire  $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$  tandis que la dernière barrière est en quinaire  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.24}\text{Sb}_{0.76}$ .

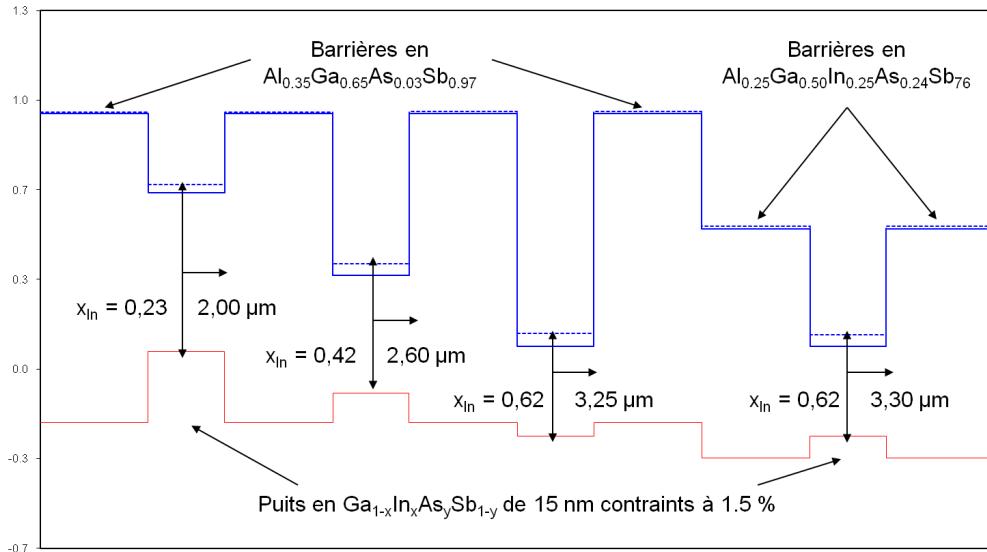


Figure 9 : Diagramme de bandes de puits de 15 nm contraints en compression en GaInAsSb entourés (à gauche) de barrières quaternaires en  $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{As}_{0.03}\text{Sb}_{0.97}$  et de barrières quinaires en  $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.50}\text{In}_{0.25}\text{Sb}_{0.76}$  (à droite) [32].

Ce nouveau système GaInAsSb/ AlGaInAsSb a permis d'abord de réaliser les diodes laser émettant à 3,26 μm en pulsé, à une température supérieure à 50°C [34]. Ces diodes laser sont constituées de trois puits quantiques entourés de barrières en  $\text{Al}_{0.21}\text{Ga}_{0.58}\text{In}_{0.21}\text{As}_{0.2}\text{Sb}_{0.8}$ . Ensuite, en utilisant quatre puits quantiques entourés par la barrière quinaire en  $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.55}\text{In}_{0.25}\text{As}_{0.26}\text{Sb}_{0.74}$ , L.Shterengas et al [35] ont réussi à réaliser une diode laser émettant à 3,36 μm à 12°C, délivrant en continu une puissance de 15 mW.

L'IES a obtenu ses premiers résultats dans cette gamme peu de temps après et a depuis largement amélioré les performances de ses composants [36].

### 3.3 Epitaxie par jets moléculaires

L'IES travaille depuis près de 20 ans sur la recherche et le développement des diodes laser à semi-conducteur par épitaxie par jets moléculaires (EJM ou MBE pour Molecular Beam Epitaxy). L'épitaxie est une technique permettant le dépôt de couches minces cristallines sur un substrat monocristallin. Au laboratoire, nous avons deux bâtis d'EJM : Varian GEN II et Riber Compact 21 (Figure 10) pour réaliser la croissance sur substrat GaSb.

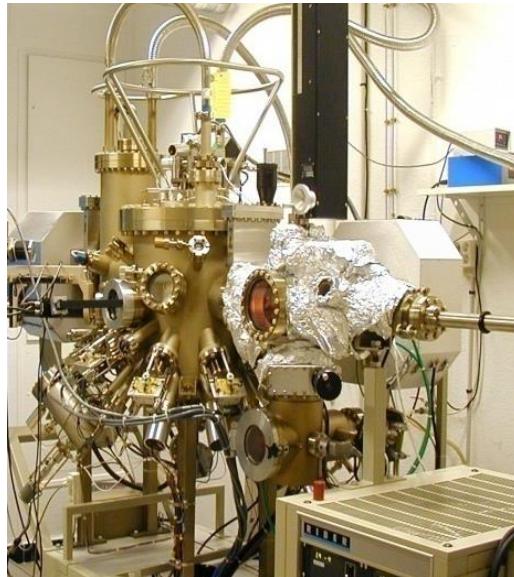


Figure 10 : Photographie du bâti d'épitaxie par jet moléculaire Riber Compact 21.

Les éléments III et V à déposer sont dans des cellules séparées qui sont chauffées individuellement pour créer le « jet » moléculaire ou atomique à partir de l'évaporation thermique des composés chimiques dans le creuset de la cellule. Un cache mécanique permet d'ouvrir et fermer chacune des cellules vers la chambre de croissance dans laquelle les éléments se propagent jusqu'à la surface du substrat (GaSb) chauffé à plus de 400°C. L'EJM permet d'obtenir des matériaux de grande pureté car la croissance est réalisée dans un environnement ultravide (pression  $\sim 10^{-10}$  Torr) qui assure une épitaxie des atomes sur le substrat sans pollution extérieure. Cette technique assure également un contrôle très fin de la composition et de l'épaisseur de ces couches (jusqu'à la fraction de monocouche atomique) grâce à des vitesses de croissance faibles (environ 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ ). En effet, la vitesse de croissance peut être calibrée en utilisant les oscillations RHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction) qui permettent de contrôler précisément l'épaisseur des couches et de calibrer les flux d'éléments III et V.

Le résultat de la croissance se présente sous la forme d'un disque ou wafer (diamètre de 2 pouces) sur lequel se trouvent les couches de semi-conducteurs empilées successivement. Afin de transformer le wafer en diode laser, il est nécessaire de réaliser une série de procédés technologiques regroupant des phases de masquage, de gravure sèche, de dépôts métalliques, clivage. La Figure 11 décrit par exemple les différentes étapes technologiques utilisées sur les diodes du laboratoire pour réaliser des structures « ridge » de 10  $\mu\text{m}$  de large [37]. Enfin, les diodes laser sont montées (epi-side up ou down) sur une embase en cuivre pour assurer une bonne dissipation thermique.

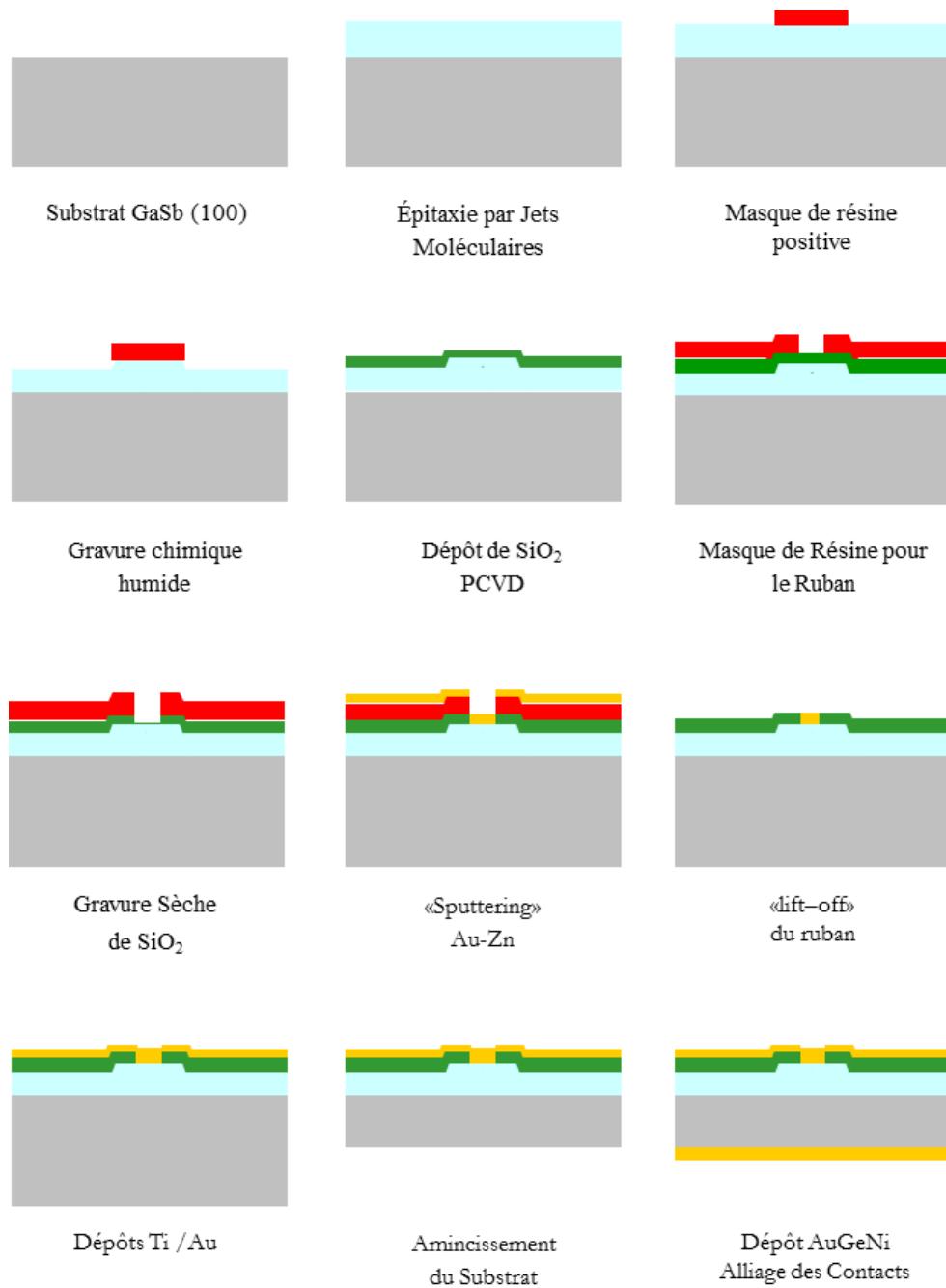


Figure 11: Etapes du processus de technologie des diodes lasers de l'IES [38].

### 3.4 Propriétés spécifiques des diodes laser pour l'analyse de gaz

L'émergence des diodes laser dans des applications industrielles de spectroscopie est encore limitée par plusieurs facteurs (puissance émise, longueur d'onde d'émission, qualité spectrale...). Pour pouvoir être employées sur des systèmes de détection de gaz, les diodes laser doivent présenter un certain nombre de propriétés bien spécifiques.

### 3.4.1 Un fonctionnement en régime continu à pression et à température ambiante

Dans le but de rendre possible une détection compacte et sous forme portable, il faut que la diode laser fonctionne en régime continu à pression et à température ambiante ou proche ambiante. L'électronique associée à ce régime est plus simple, tout comme la régulation de leur température de fonctionnement.

### 3.4.2 Une accordabilité suffisante

Le principe de la spectroscopie d'absorption est basé sur le balayage en longueur d'onde des raies d'absorption des gaz par le pic laser. Afin d'effectuer des mesures de spectroscopie, le pic laser doit traverser entièrement d'une raie d'absorption de l'espèce mesurée dont la largeur à température ambiante et à pression atmosphérique est généralement de l'ordre de quelques GHz. La diode laser doit donc présenter un domaine d'accordabilité suffisamment grand ( $\Delta\lambda \sim$  quelques GHz) pour effectuer un balayage efficace.

Comme nous avons vu dans l'équation (6) du paragraphe 2.2.2.2, les longueurs d'onde permises dans la cavité Fabry-Pérot dépendent de l'indice effectif ( $n_{eff}$ ) du guide et de la longueur  $L$  de la cavité :

$$\lambda_m = \frac{2n_{eff}L}{m} \quad (6)$$

Comme l'indice effectif du guide dépend de la température appliquée à la diode laser, la longueur d'onde émise peut être accordée en faisant varier cette température. Pour cela, on peut soit modifier directement la température de la zone active, soit faire varier la température par effet Joule, en envoyant une rampe de courant dans la zone active de la diode laser. Pour les mesures de spectroscopie, on préfère plutôt utiliser la deuxième solution car la stabilité de cette méthode est bien meilleure.

### 3.4.3 Une émission monochromatique

Les diodes laser utilisées en analyse de gaz doivent avoir une émission monochromatique afin de diminuer l'erreur sur la concentration de gaz mesurée. Leur émission sera considéré monochromatique lorsque le rapport de suppression des modes secondaires (SMSR) est supérieur à 20 dB. En effet, le SMSR est basé sur le rapport d'amplitude entre le mode spectral principal et le mode secondaire le plus intense. De plus, la largeur de raie du laser doit être largement inférieur (< 10 MHz) à celle de la raie d'absorption du gaz à analyser, qui est de quelques GHz à température ambiante (Figure 12).

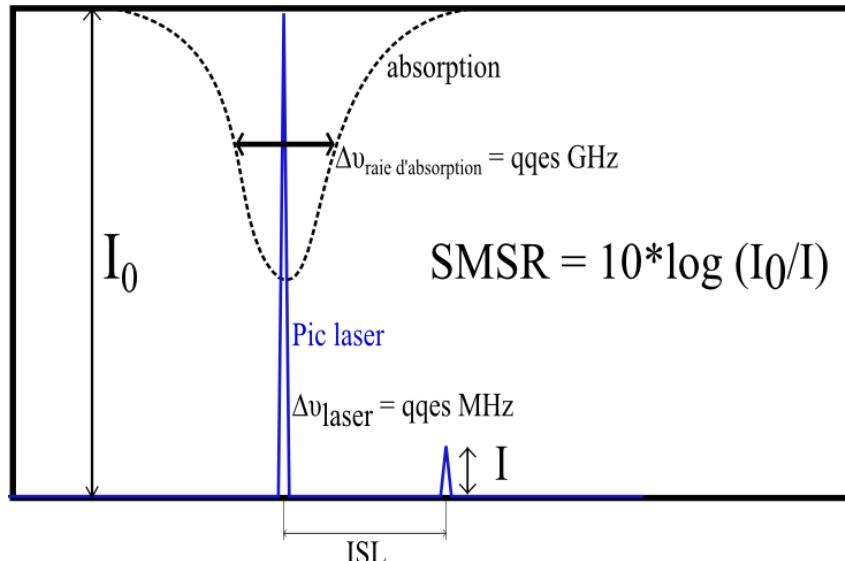


Figure 12 : Illustration du rapport de suppression des modes secondaires (SMSR).

Afin d'illustrer l'importance d'une émission monofréquence, nous allons présenter une étude théorique de l'évolution de l'erreur relative sur l'absorption en fonction du SMSR.

On considère ici une mesure optique de l'absorption directe au moyen d'une photodiode par exemple. Nous allons nous placer dans le cas simple de l'utilisation d'un laser multimode comme présenté dans la Figure 12. L'étude consiste à mesurer le coefficient d'absorption de la raie sur la photodiode lorsque nous faisons passer le faisceau du laser à travers une cellule de référence dont nous connaissons la longueur  $L$  et la transmission  $T$ . On suppose que seule la raie principale est ici absorbée.

A l'instant  $t$  où le pic principal du laser se trouve au milieu de la raie d'absorption, d'après la loi Beer-Lambert, le signal transmis vrai dans la cellule est donné par  $I_{t\text{cellule}} = I_0 e^{-\alpha_V L} + I$ , car le mode secondaire du laser n'est pas absorbé par la raie d'absorption et est donc « vu » par la photodiode. Tandis que le signal transmis artificiellement mesuré sur la photodiode est  $I_{t\text{photodiode}} = (I_0 + I)e^{-\alpha_F L}$ , car la photodiode détecte la puissance totale émise par le laser.

Où  $I_{t\text{cellule}}$ ,  $I_{t\text{photodiode}}$  : signal transmis dans la cellule et mesuré sur la photodiode

$I_0$  et  $I$  : puissance du pic principal et secondaire du laser

$\alpha_V$  et  $\alpha_F$  : coefficient d'absorption vraie de la raie dans la cellule et coefficient d'absorption mesurée sur la photodiode.

Si on écrit que  $I_{t\text{cellule}}$  et  $I_{t\text{photodiode}}$  sont égaux, nous pouvons en déduire le coefficient d'absorption mesurée sur la photodiode en fonction du SMSR,  $\alpha_V$  et  $L$  comme le suivant :

$$\alpha_F = -\frac{1}{L} \ln \left[ \frac{e^{-\alpha_V L} + 10^{-(\frac{SMSR}{10})}}{1 + 10^{-(\frac{SMSR}{10})}} \right] \quad (9)$$

L'erreur relative sur l'absorption est donnée par la relation :

$$\varepsilon \% = \left| \frac{\alpha_F - \alpha_V}{\alpha_V} \right| \quad (10)$$

La Figure 13 montre l'évolution de l'erreur relative sur l'absorption en fonction du SMSR lorsque la longueur de la cellule de référence est fixée à 10 cm et la transmission de la raie considérée est de 30%, 50% et 70%, respectivement.

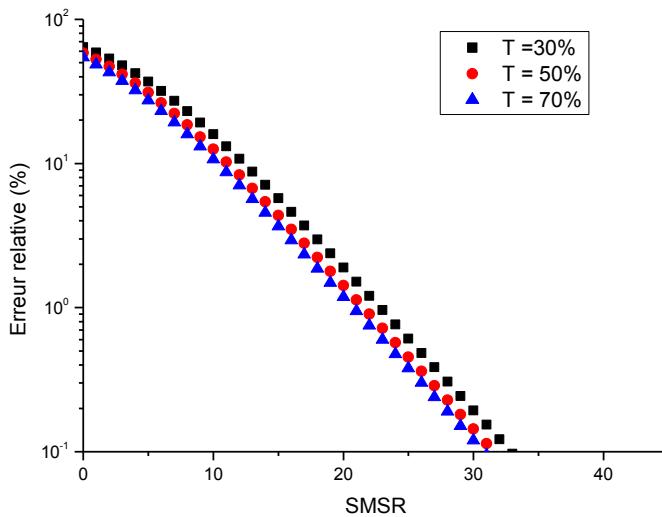


Figure 13 : Variation de l'erreur relative de l'absorption  $\varepsilon$  % en fonction du SMSR dans une cellule de 10 cm de longueur avec une transmission de 30%, 50% et 70%.

Dans l'exemple très simple considéré, on peut remarquer sur les courbes que les diodes laser doivent posséder un SMSR supérieur à 22 dB pour que l'erreur relative sur l'absorption mesurée ou sur la concentration mesurée soit inférieure à 1%. Des cas plus complexes, dans lesquels des raies lasers supplémentaires seraient présentes et éventuellement absorbées rendent ces résultats plus critiques et leur interprétation est difficile car les positions relatives des raies lasers par rapport aux raies de gaz doivent être considérées. Il s'en suit une erreur sur l'évaluation des concentrations, mais en plus une grande difficulté à identifier les raies de gaz car les motifs mis en évidence sur la photodiode ne reflètent pas la réalité spectrale de l'espèce mesurée. Il est donc nécessaire de rendre les lasers monomodes. Dans le cas de lasers à base de semi-conducteurs, on peut recourir à des structures du type DFB (Distributed FeedBack) qui utilisent un mode de sélection par réseau afin d'assurer le caractère monofréquence du laser.

Les diodes laser DFB sont généralement fabriquées par incorporation directe dans le composant, d'un réseau de Bragg de haute sélectivité spectrale à proximité de la région active (Figure 14).

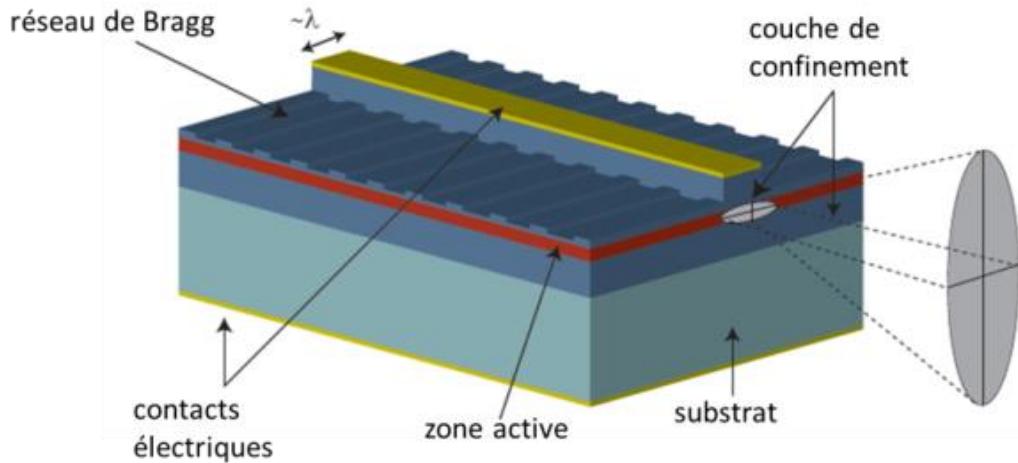


Figure 14 : Laser DFB

Avec ce type de structure, on introduit alors une sélection spectrale conditionnée par la loi de Bragg :

$$\lambda = \frac{2 \cdot n_{eff} \cdot \Delta}{k} \quad (11)$$

Où :  $\lambda$  est la longueur d'onde d'émission ( $\mu\text{m}$ )

$k$  est l'ordre de diffraction du réseau

$n_{eff}$  est l'indice effectif du milieu semi-conducteur

$\Delta$  est le pas du réseau (traits/mm)

Les lasers DFB présentent des atouts majeurs pour la SDLA, le principal étant d'être monomode avec un taux de suppression des modes résiduels de plus de 30 dB. De plus, ils possèdent les mêmes avantages que les lasers Fabry-Pérot classiques avec une faible consommation électrique et un faible encombrement.

Nous avons présenté les pré-requis exigibles des diodes laser utilisées pour l'analyse de gaz. Dans le cas de cette thèse, nous allons utiliser les lasers fabriqués à l'IES pour développer les capteurs de gaz. Ces lasers doivent donc être caractérisés afin de vérifier si leurs propriétés remplissent les conditions demandées.

## 4. Caractérisation des diodes laser accordables

Nous présenterons dans cette partie les différentes étapes de caractérisation d'une diode laser : à savoir la caractérisation électrique, optique et spectrale.

Les caractérisations sont illustrées sur différentes diodes réalisées à l'IES. Les lasers employés sur les setups de détection de gaz seront explicitement décrits au chapitre 4.

### 4.1 Caractérisation électrique

Cette partie nous permet d'accéder aux caractéristiques électriques de la diode laser, à savoir la tension de coude et la résistance série.

A faible courant, la diode laser est modélisée par une diode idéale en série avec une résistance ( $R_s$ ) et en parallèle avec une résistance Shunt ( $R_{sh}$ ). La Figure 15 nous montre le schéma électrique équivalent de la diode laser.

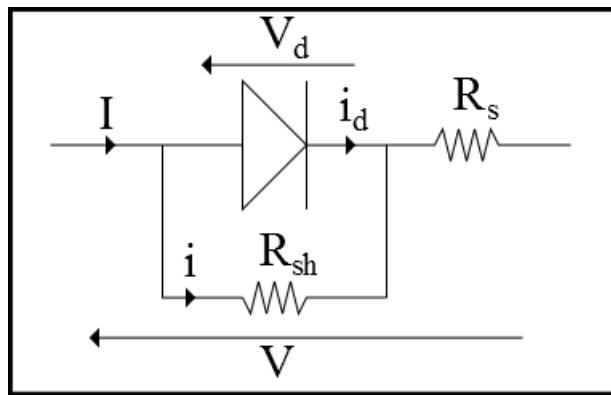


Figure 15 : Schéma électrique équivalent de la diode laser

Le courant  $i_d$  traversant la diode est calculé par l'équation suivante:

$$i_d = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_d}{nKT} - 1\right) \right] \quad (12)$$

Où :  $V_d$  tension aux bornes de la diode ou tension de coude (V)

$I_s$  courant inverse de saturation de la diode (A)

$q$  charge de l'électron (C)

$K$  constante de Boltzmann (J/K)

$T$  température (K)

$n$  facteur d'idéalité de la diode

Le courant  $i$  circulant dans  $R_{sh}$  représente un courant de fuite et il est donné par la relation :

$$i = \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (13)$$

Ce courant de fuite doit être très faible, la résistance de shunt  $R_{sh}$  doit donc être très élevée. Au-dessous du seuil laser, le courant total  $I$  sera égal à :

$$I = i_d + i = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV_d}{nKT} - 1\right) \right] + \frac{V - R_s I}{R_{sh}} \quad (14)$$

La diode laser a un meilleur fonctionnement lorsqu'elle possède une faible valeur de la tension de coude et de la résistance série. Nous cherchons donc à diminuer celles-ci en jouant sur plusieurs paramètres de structures, de croissance, de technologie et en améliorant les contacts électriques.

Pour déterminer expérimentalement la tension de coude  $V_d$  et la résistance série  $R_s$ , nous mesurerons la tension aux bornes de la diode en fonction du courant injecté lorsqu'elle est stabilisé à une température considérée (Figure 16).

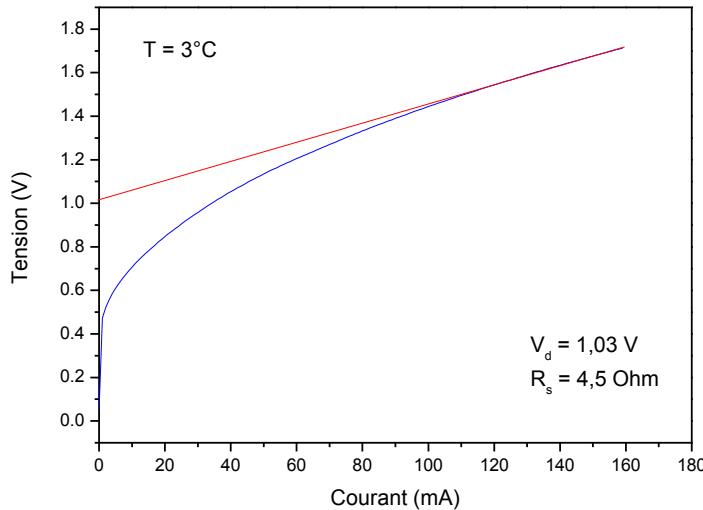


Figure 16:  $V(I)$  pour une température de 3°C

En traçant la pente sur la courbe de la tension en fonction du courant injecté, nous pouvons déterminer la tension de coude  $V_d$ , qui est égale à **1.0V** et la résistance série  $R_s$  est égale à **4.5Ω**. La valeur de la tension de coude doit en théorie correspondre à l'énergie de la transition électronique. En pratique, c'est une valeur toujours un peu plus élevée qui est mesurée. La faible valeur de la résistance série est un bon indicateur de la qualité des contacts électriques et du process technologique.

## 4.2 Caractérisation optique

Cette étape de caractérisation permet de déterminer la température caractéristique et le rendement quantique différentiel. Pour cela, on mesure la puissance optique émise par la diode laser en fonction du courant injecté.

### 4.2.1 Détermination du rendement quantique différentiel

Un simple banc optique, constitué d'une diode laser, d'une lentille convergente et d'un puissance-mètre, a été mis en place afin de déterminer la puissance absolue émise par la diode laser en fonction du courant injecté (Figure 17). Cette mesure nous permet également de calculer le rendement quantique différentiel de la diode laser.

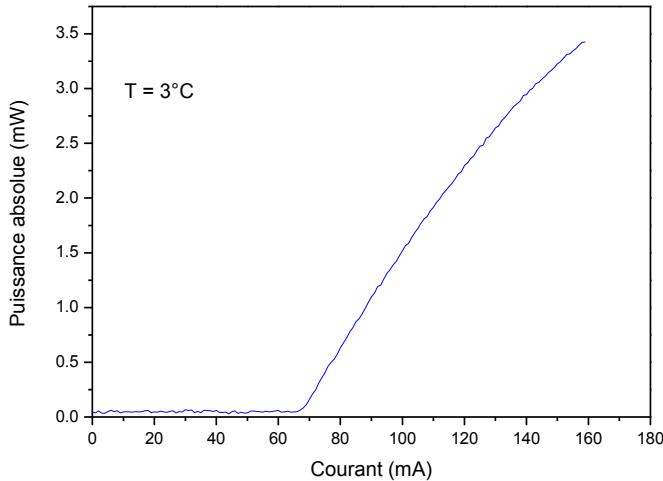


Figure 17 : P(I) pour une température de 3°C

Nous pouvons observer que la puissance optique détectée augmente linéairement lorsque le courant injecté dépasse le seuil laser  $I_{th}$ . Cette puissance optique peut s'exprimer comme suit :

$$P = \eta_d \frac{h\nu}{q} (I - I_{th}) \quad (15)$$

Où :  $\eta_d$  rendement quantique externe (%)

$h$  constante de Planck ( $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$\nu$  fréquence d'émission de la diode (Hz)

$q = 1.6 \cdot 10^{-19}$  charge de l'électron (C)

A l'aide de l'équation 15, nous pouvons en déduire le rendement quantique externe  $\eta_d$  qui correspond au rapport du nombre de photons émis par seconde sur le nombre d'électrons injectés au-dessus du seuil laser par seconde. Ce rendement caractérise donc l'efficacité de la recombinaison radiative stimulée au sein du milieu actif du laser.

Pour ce laser, la valeur du rendement  $\eta_d$  est calculée à **25%**. Plus ce pourcentage est élevé, meilleure est la diode laser. Le résultat que l'on a obtenu est convenable car le rendement quantique typique des diodes laser émettant vers 3,3 µm est compris entre 10% et 40%.

#### 4.2.2 Détermination de la température caractéristique

La température caractéristique  $T_0$  est un paramètre important qui reflète la qualité de la zone active du laser. En effet, elle décrit la variation du courant de seuil laser en fonction de la température. D'après la loi de Pankov [39], ce paramètre peut être déterminé par la relation :

$$I_{th} = I_{th0} \cdot \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (16)$$

$$\Rightarrow \ln(I_{th}) = \ln(I_{th0}) + \frac{T}{T_0} \quad (17)$$

Pour déterminer  $T_0$ , il suffit de calculer l'inverse de la pente de la courbe de  $\ln(I_{th})$  en fonction de la température en K (Figure 18).

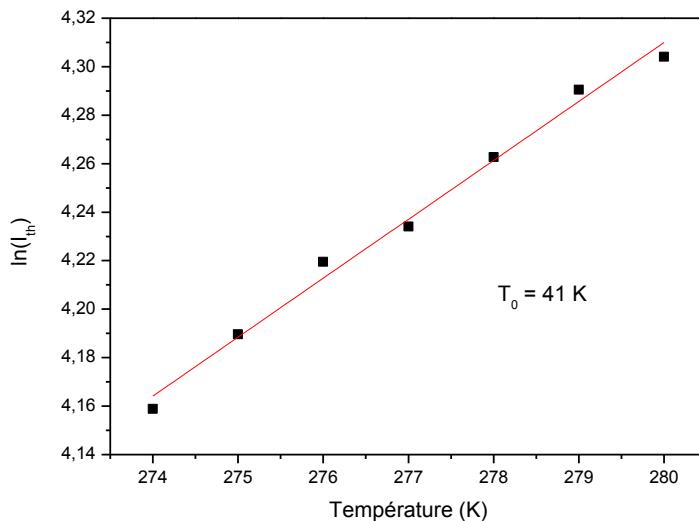


Figure 18 :  $\ln(I_{th})$  en fonction de la température, détermination de la température caractéristique.

Le calcul donne la valeur de la température caractéristique  $T_0$  égale à 41°K. D'après l'équation 17, nous pouvons remarquer que plus  $T_0$  est grande, moins forte est la pente, la

variation du courant de seuil laser est donc petite. Nous souhaitons donc avoir le plus grand  $T_0$  possible. Les valeurs typiques de la température caractéristique de ce type de laser sont en général de 40 à 120 K. Une valeur élevée ( $> 100$  K) va assurer un bon fonctionnement du laser car le courant de seuil sera peu sensible à la température du laser.

### 4.3 Cartographie d'absorption du gaz

Cette étude consiste à identifier les points de fonctionnement de la diode laser en fonction de la température et du courant injecté où l'absorption de la lumière par l'espèce gazeuse est plus importante. Pour réaliser la cartographie d'absorption de l'espèce gazeuse, nous mesurons la puissance émise par la diode laser lorsque nous faisons passer son faisceau à travers une cellule de référence contenant un gaz calibré de concentration connue.

Si l'espèce gazeuse absorbe la lumière traversant la cellule de référence, des pics d'absorption apparaissent sur les courbes de  $P(I)$ . La Figure 19 représente par exemple le signal enregistré sur une photodiode lors de la mesure d'absorption du méthane à 27°C en utilisant une diode laser émettant vers 2,3 µm. La longueur de la cellule de référence utilisée est à 2 cm et elle contient 100% de méthane à une pression de 740 Torr.

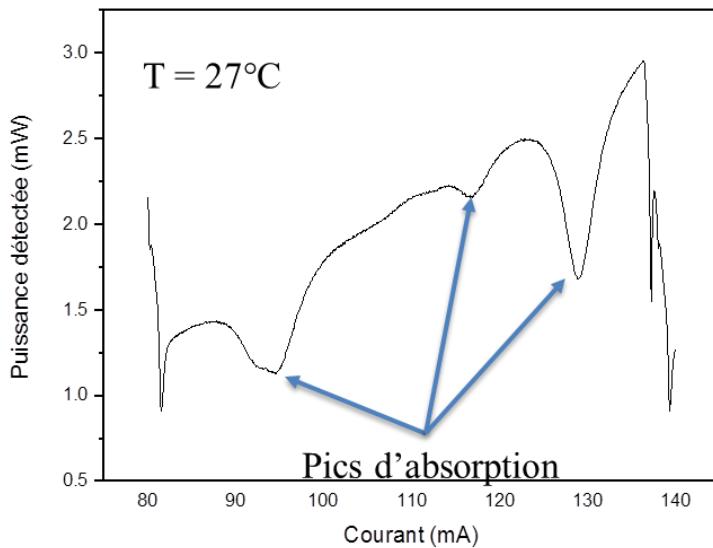


Figure 19 : Absorption de 100% de méthane pour une température de 27°C.

Pour réaliser une cartographie d'absorption complète du méthane ou d'une autre espèce gazeuse, nous répétons cette mesure pour différentes températures.

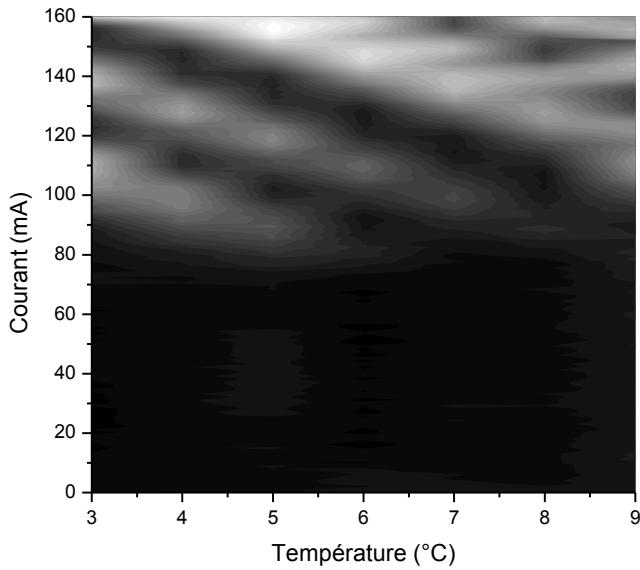


Figure 20 : Cartographie d'absorption de l'éthylène (laser DFB émettant à 3.325 µm)

La Figure 20 montre la cartographie d'absorption de l'éthylène réalisé avec une diode laser DFB émettant à 3,325 µm pour une température comprise entre 3°C et 9°C et un courant allant de 0 à 160 mA. Les zones claires indiquent les valeurs exactes de la température et du courant pour lesquelles la lumière émise par la diode est absorbée par l'éthylène. Par ailleurs, cette mesure nous permet d'identifier les points de fonctionnement de ce laser pour la détection de l'éthylène en utilisant la technique QEPAS qui sera présentée dans le chapitre 4.

## 4.4 Caractérisation spectrale

Cette partie consiste à mesurer le spectre d'émission de la diode laser en utilisant un spectromètre à réseau. Ce spectromètre possède un réseau dont le pas est de 300t/mm pour la mesure vers 3,3 µm et sa résolution  $\Delta\lambda$  est de l'ordre de 0.5 nm. Cette étude permet de déterminer l'accordabilité de la longueur d'onde émise en courant et en température. La diode laser utilisée dans cette étude est une diode laser DFB émettant à 3,346 µm.

### 4.4.1 Accordabilité en courant

Pour déduire l'accordabilité en courant on a fixé la température à 3°C en faisant varier le courant. La Figure 21 représente la variation de la longueur d'onde d'émission en fonction du courant. Nous pourrons déterminer le taux d'accordabilité en courant ( $\Delta\lambda/\Delta I$ ) en calculant la pente et cette valeur est égale à 0,03 nm/mA.

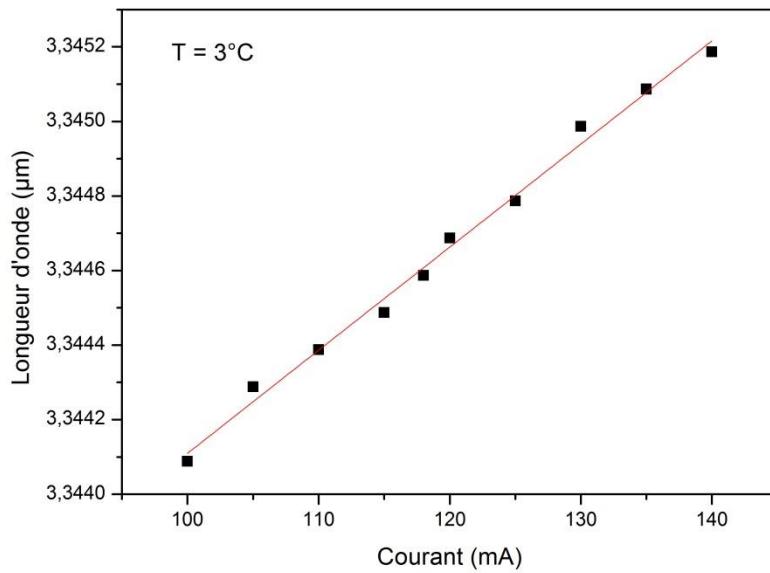


Figure 21 : Accordabilité en longueur d'onde en fonction du courant injecté pour  $T = 3^\circ\text{C}$

D'après  $(\Delta\lambda/\Delta I)$  on peut également déterminer l'accordabilité en fréquence  $(\Delta\nu/\Delta I)$  :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (18)$$

$$\frac{\Delta\nu}{\Delta I} = \frac{c}{\lambda^2} \frac{\Delta\lambda}{\Delta I} \quad (19)$$

#### 4.4.2 Accordabilité en température

Pour déduire l'accordabilité en température, on a fixé le courant à 120 mA en faisant varier la température. La Figure 22 représente la variation de la longueur d'onde d'émission en fonction de la température, nous pourrons déterminer le taux d'accordabilité en température  $(\Delta\lambda/\Delta T)$  en calculant la pente, ce qui nous donne une valeur de 0,3 nm/K.

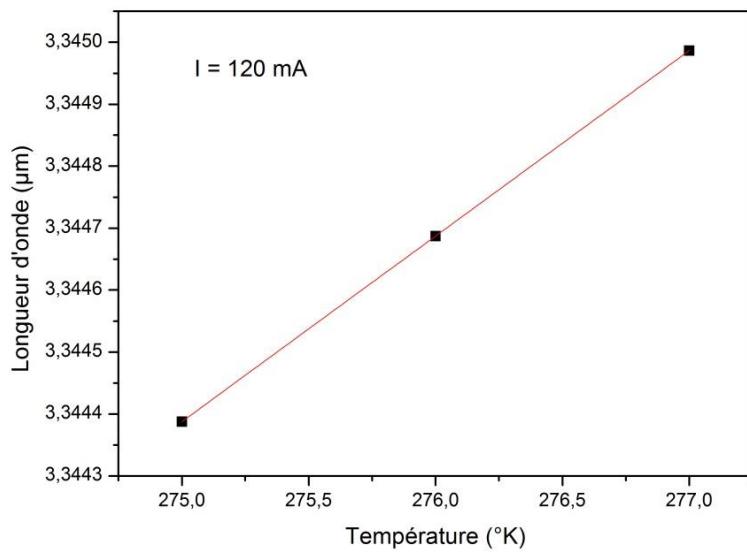


Figure 22 : Accordabilité en longueur d'onde en fonction de la température pour  $I = 120$  mA

## 4.5 Mesure de la résistance thermique

La résistance thermique ( $R_{th}$ ) est un facteur important dans nos études parce qu'elle traduit la variation de la température interne du laser en fonction de la puissance électrique injectée ( $dT/dP$ ). La résistance thermique peut être déduite par la relation suivante:

$$R_{th} = \frac{dT}{dP} = \frac{dT}{d\lambda} \frac{d\lambda}{dI} \frac{dI}{dP} \quad (20)$$

Les variations de la longueur d'onde en fonction de la température ( $d\lambda/dT$ ) et en fonction du courant ( $d\lambda/dI$ ) sont déjà déterminées dans la partie précédente, il ne nous reste qu'à déterminer la variation de la puissance en fonction du courant ( $dP/dI$ ). Cette dernière est calculée en se basant sur la courbe de  $V(I)$  de la diode laser :

$$P = VI = (V_d + R_s I)I = V_d I + R_s I^2 \quad (21)$$

$$\frac{dP}{dI} = V_d + 2R_s I \quad (22)$$

Grâce à l'équation (22), nous pouvons calculer la variation de la puissance du laser en fonction du courant injecté pour une valeur fixe du courant. Nous avons enfin tous les éléments qui permettent de déterminer la résistance thermique de la diode laser.

En fixant le courant par exemple à 120 mA, nous pouvons calculer la résistance thermique de ce laser grâce à l'équation 20, on obtient 50 K/W. Les valeurs typiques de la résistance thermique pour les lasers à puits quantiques émettant vers 2,3 et 3,3 μm réalisés au laboratoire sont de 40 à 120 K/W. Une simulation thermique temporelle présentée dans [40]

nous a permis de comparer la valeur obtenue expérimentale et celle de simulation. Cette simulation a montré que le paramètre  $R_{th}$  dépend du montage du composant laser sur son embase (laser monté up ou monté down). En effet, la résistance thermique des composants monté up est en général plus grande que celle monté down parce que la chaleur est dissipée moins efficacement.

## 5. Conclusion

L'état de l'art des diodes laser infrarouge pour la spectroscopie de gaz a été présenté dans ce chapitre. Les diodes laser accordables idéales pour l'analyse de gaz doivent présenter certaines conditions spécifiques que l'on a détaillées. Ainsi, une diode laser fonctionnant en régime continu à température ambiante, possédant une accordabilité suffisamment grande et une émission monofréquence à forte puissante sera idéale pour l'analyse de gaz.

Dans le chapitre suivant, nous allons présenter la technique QEPAS utilisée pour le développement des différents capteurs de gaz (chapitre 4) présentés dans la suite de ce travail : un dispositif de laboratoire pour la mesure de l'éthylène à 3,3  $\mu\text{m}$  et les capteurs compacts pour la mesure du méthane à 2,3  $\mu\text{m}$  et à 3,26  $\mu\text{m}$ .



# Références

- [1] E. Rosencher and B. Vinter, *Optoélectronique*, Masson. Paris, 1998.
- [2] R. Mucke, P. Werle, F. D'Amato, and A. Lancia, "Precise measurements of CO<sub>2</sub> concentration using room temperature diode lasers," in *5th international symposium on gas analysis by tunable diode lasers*, 1998, p. 82.
- [3] M. C. Amann and J. Buus, *Tunable laser diodes*, Artech Hou. 1998.
- [4] R. D. Dupuis, P. D. Dapkus, N. Holonyak, E. a. Rezek, and R. Chin, "Room-temperature laser operation of quantum-well Ga(1-x)Al<sub>x</sub>As-GaAs laser diodes grown by metalorganic chemical vapor deposition," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, no. 5, p. 295, 1978.
- [5] J. R. Arthur, "Interaction of Ga and As<sub>2</sub> Molecular Beams with GaAs Surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 8, p. 4032, 1968.
- [6] A. Y. Cho, "Film Deposition by Molecular-Beam Techniques," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 8, no. 5, p. S31, Sep. 1971.
- [7] R. F. Karazino and R. A. Suris, "Possibility of amplification of electromagnetic waves in a semiconductor with a superlattice," *Sov. Phys. - Semicond.*, vol. 5, no. 4, p. 797, 1971.
- [8] J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, C. Sirtori, and A. Y. Cho, "Quantum Cascade laser : A new optical source in the mid-infrared," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 36, no. 1, p. 99, 1995.
- [9] W. W. Bewley, J. A. Nolde, D. C. Larabee, C. L. Canedy, C. S. Kim, and M. Kim, "Interband cascade laser operating to 257 K at  $\lambda = 3.7 \mu\text{m}$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 16, pp. 161106–3, 2006.
- [10] W. W. Bewley, C. L. Canedy, M. Kim, C. S. Kim, J. A. Nolde, J. R. Lindle, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, "Interband cascade laser operating to 269 K at  $\lambda = 4.05 \mu\text{m}$ ," *Electron. Lett.*, vol. 43, no. 5, p. 39, 2007.
- [11] M. Kim, C. L. Canedy, W. W. Bewley, C. S. Kim, J. R. Lindle, J. Abell, I. Vurgaftman, and J. R. Meyer, "Interband cascade laser emitting at  $\lambda=3.75 \mu\text{m}$  in continuous wave above room temperature," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 19, p. 191110, 2008.
- [12] F. Capasso, "High-performance midinfrared quantum cascade lasers," *Opt. Eng.*, vol. 49, no. 11, p. 111102, Nov. 2010.
- [13] C. Sirtori, J. Faist, F. Capasso, D. L. Sivco, A. L. Hutchinson, and A. Y. Cho, "Quantum cascade laser with plasmon-enhanced waveguide operating at 8.4  $\mu\text{m}$  wavelength," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 66, no. 24, p. 3242, 1995.

- [14] C. Sirtori, “Room temperature operation of GaAs quantum cascade lasers,” in *3rd International conference on Tunable Diode Laser Spectroscopy*, 2001, p. 24.
- [15] J. Devenson, D. Barate, O. Cathabard, R. Teissier, and A. N. Baranov, “Very short wavelength ( $\lambda=3.1\text{--}3.3 \mu\text{m}$ ) quantum cascade lasers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 19, p. 191115, 2006.
- [16] O. Cathabard, “Laser à cascade quanique InAs/AlSb : Amélioration des performances et fonctionnement monofréquence,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2009.
- [17] R. Köhler, A. Tredicucci, F. Beltram, H. E. Beere, E. H. Linfield, A. G. Davies, D. A. Ritchie, R. C. Iotti, and F. Rossi, “Terahertz semiconductor-heterostructure laser.,” *Nature*, vol. 417, no. 6885, p. 156, May 2002.
- [18] P. Werle, F. Slemr, K. Maurer, R. Kormann, R. Mücke, and B. Jänker, “Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis,” *Opt. Lasers Eng.*, vol. 37, no. 2–3, p. 101, Feb. 2002.
- [19] K. J. Linden, “Single Mode, Short Cavity, Pb-Salt Diode Lasers Operating,” vol. QE-21, no. 4, p. 391, 1985.
- [20] D. L. Wall, “Advances in tunable diode laser technology for atmospheric monitoring applications,” in *Measurement of Atmospheric Gases*, 1991, p. 94.
- [21] M. Dion, Z. R. Wasilewski, F. Chatenoud, V. K. Gupta, A. R. Pratt, R. L. Williams, C. E. Norman, M. R. Fahy, and A. Marinopoulou, “Extremely low threshold current density InGaAs/GaAs/AlGaAs strained SQW laser grown by MBE with As<sub>2</sub>,” *Can. J. Phys.*, vol. 74, no. S1, pp. 1–4, 1996.
- [22] A. N. Baranov, A. Guseinov, A. A. Rogachev, A. N. Titkov, V. N. Cheban, and Y. P. Yakovlev, “Electron localization at a heterojunction of the second kind,” *Jetp Lett.*, vol. 48, no. 6, pp. 342–344, 1988.
- [23] A. N. Baranov, N. Bertru, Y. Cuminal, G. Boissier, C. Alibert, and A. Joullié, “Observation of room-temperature laser emission from type III InAs/GaSb multiple quantum well structures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 6, p. 735, 1997.
- [24] G. W. Turner, H. K. Choi, and M. J. Manfra, “Ultralow-threshold strained single-quantum-well GaInAsSb/AlGaAsSb lasers emitting at  $2.05 \mu\text{m}$ ,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, no. 8, p. 876, 1998.
- [25] Y. Rouillard, F. Gently, A. Perona, A. Vicet, D. A. Yarekha, G. Boissier, P. Grech, A. N. Baranov, and C. Alibert, “Edge and vertical surface emitting lasers around  $2.0\text{--}2.5 \mu\text{m}$  and their applications,” *Phil. Trans. R. Soc. L.*, vol. 359, no. 1780, p. 581, 2001.
- [26] J. G. Kim, L. Shterengas, R. U. Martinelli, G. L. Belenky, D. Z. Garbuzov, and W. K. Chan, “Room-temperature  $2.5 \mu\text{m}$  InGaAsSb/AlGaAsSb diode lasers emitting 1 W continuous waves,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 17, p. 3146, 2002.

- [27] M. Garcia, A. Salhi, Y. Rouillard, C. Sirtori, X. Marcadet, and C. Alibert, “Low Threshold High-Power Room-Temperature Emitting at 2.26  $\mu\text{m}$ ,” *IEEE Photonics Technol. Lett.*, vol. 16, no. 5, p. 1253, 2004.
- [28] C. Lin, M. Grau, O. Dier, and M. C. Amann, “Low threshold room-temperature continuous-wave operation of 2.24–3.04  $\mu\text{m}$  GaInAsSb/AlGaAsSb quantum-well lasers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 16, no. 25, p. 5088, 2004.
- [29] S. Anikeev, D. Donetsky, G. Belenky, S. Luryi, C. A. Wang, J. M. Borrego, and G. Nichols, “Measurement of the Auger recombination rate in p-type 0.54 eV GaInAsSb by time-resolved photoluminescence,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 16, p. 1253, 2003.
- [30] L. Shterengas, G. L. Belenky, J. G. Kim, and R. U. Martinelli, “Design of high-power room-temperature continuous-wave GaSb-based type-I quantum-well lasers with  $\lambda > 2.5 \mu\text{m}$ ,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 19, no. 5, pp. 655–658, May 2004.
- [31] S. Moumdji, “Lasers à cristaux photoniques pour la spectroscopie infrarouge,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2011.
- [32] Y. Rouillard, “Diodes lasers GaInAs Sb/AlGaAsSb pour émission dans la gamme 2-3  $\mu\text{m}$  et au-delà,” HDR à l’Université Montpellier II, 2000.
- [33] L. Shterengas, G. Belenky, G. Kipshidze, and T. Hosoda, “Room temperature operated 3.1  $\mu\text{m}$  type-I GaSb-based diode lasers with 80 mW continuous-wave output power,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 17, p. 171111, 2008.
- [34] M. Grau, C. Lin, O. Dier, C. Lauer, and M. C. Amann, “Room-temperature operation of 3.26  $\mu\text{m}$  GaSb-based type-I lasers with quaternary AlGaInAsSb barriers,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 24, p. 241104, 2005.
- [35] L. Shterengas, G. Belenky, T. Hosoda, G. Kipshidze, and S. Suchalkin, “Continuous wave operation of diode lasers at 3.36  $\mu\text{m}$  at 12 °C,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 1, p. 011103, 2008.
- [36] L. Naehle, S. Belahsene, M. V. Edlinger, M. Fischer, G. Boissier, P. Grech, G. Narcy, A. Vicet, Y. Rouillard, J. Koeth, and L. Worschel, “Continuous-wave operation of type-I quantum well DFB laser diodes emitting in 3.4  $\mu\text{m}$  wavelength range around room temperature,” *Electron. Lett.*, vol. 47, no. 1, pp. 46–47, 2011.
- [37] P. Grech, F. Chevrier, A. Peona, M. E. Gazouli, and A. Joullie, “Technological aspect of quasi-single mode GaSb-based FP ridge laser,” in *MIOMD*, 2001, p. 20.
- [38] A. Vicet, “Etude et réalisation d’un analyseur multigaz à diodes lasers accordables,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2001.
- [39] T. Maiman, “Stimulated optical radiation in ruby,” *Nature*, vol. 187, p. 493, 1960.
- [40] M. Jahjah, “Mise au point d’un système innovant de spectroscopie d’absorption multigaz par diode laser accordable dans le moyen infrarouge,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2011.



## **Chapitre 3**

**Etude de la technique QEPAS**

## 1. Introduction

La technique de spectroscopie d'absorption à quartz (QEPAS) a été inventée par le docteur Anatoliy Kosterev et le professeur Frank Tittel de Rice University à Houston en 2002 [1]. Cette technique est un dérivé de la spectroscopie photoacoustique (SPA) conventionnelle, permettant une détection sensible des traces de gaz en utilisant simplement un diapason à quartz (QTF pour Quartz Tuning Fork en anglais), un composant extrêmement compact, à faible coût et largement utilisé dans les montres à quartz, en tant que détecteur. La SPA effectue la mesure d'une onde acoustique générée suite à l'absorption d'une onde électromagnétique modulée à l'aide d'un microphone, un détecteur à large bande qui nécessite d'avoir toujours une cellule résonante dont le facteur de qualité est généralement compris entre 40 et 1000 [1] afin d'amplifier les ondes acoustiques générées dans la cellule. Contrairement au microphone, le diapason à quartz est un transducteur acoustique résonant à fort facteur de qualité. L'utilisation du QTF permet de s'affranchir des limitations géométriques imposées à la cellule de gaz par des conditions de résonance acoustique, ce qui rend la conception du module de détection du QEPAS très simple et capable d'analyser des échantillons gazeux de très petits volumes.

Le principe de base de la technique QEPAS est présenté dans la Figure 1 :

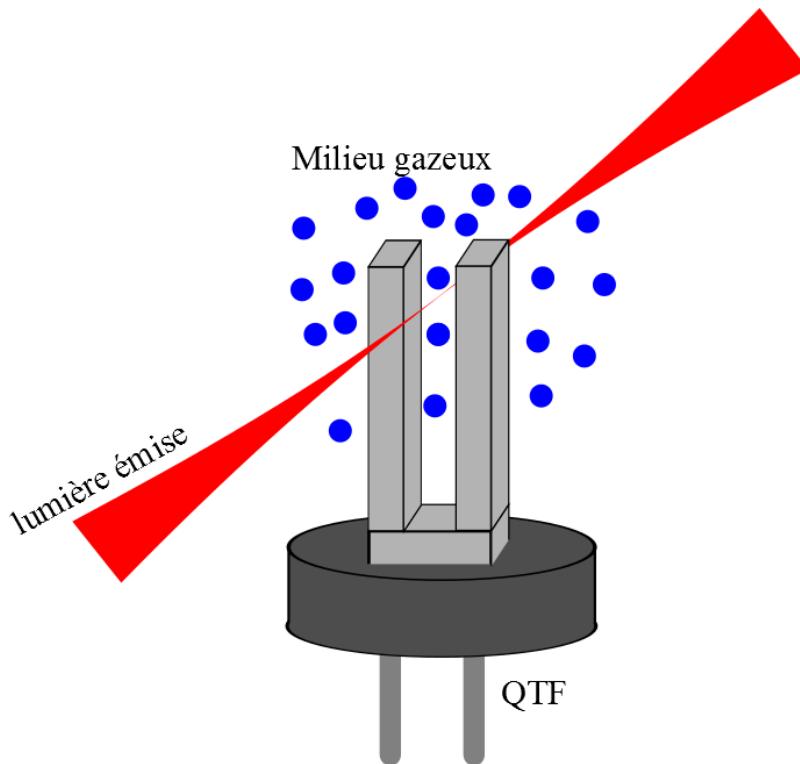


Figure 1 : Principe de base de la technique QEPAS.

La technique QEPAS repose sur la mesure du signal électrique généré par l'effet piézoélectrique dans un QTF placé dans un milieu gazeux excité par un faisceau laser modulé à  $f_m$  la moitié de la fréquence de résonance  $f_0$  du QTF.

Lorsque la lumière modulée émise par une diode laser IR traverse un gaz, le rayonnement est absorbé si la longueur d'onde émise correspond à une raie d'absorption de l'espèce gazeuse. Les molécules passent alors d'un état fondamental à un état excité. Les molécules peuvent ensuite se désexciter en transférant leur énergie en énergie cinétique, ce qui génère un échauffement du gaz. L'augmentation de la température du gaz provoque alors une augmentation de pression. La lumière étant modulée, l'échauffement, donc la pression, augmente et diminue alternativement suivant la fréquence de modulation, créant ainsi des ondes acoustiques périodiques.

Les ondes acoustiques générées tendent à déplacer les fourches du QTF dans plusieurs directions. Cependant, le mode de vibration du QTF à 32 kHz correspond à une vibration symétrique, c.-à-d. la vibration dans laquelle les deux fourches du QTF se déforment dans des directions opposées. Seule cette vibration permet au QTF de générer un courant électrique. Afin d'exciter efficacement ce mode de vibration, il n'y a donc qu'une seule solution qui consiste à faire passer le faisceau laser à travers un espace large d'environ 300 µm entre les deux fourches du QTF et à 0,7 mm du haut de la fourche [1] pour les diapasons communs. Le courant généré lors des vibrations des fourches du QTF est ensuite converti en tension et amplifié en utilisant un amplificateur transimpédance. Enfin, la détection du signal électrique à la sortie de l'amplificateur est effectuée par une détection synchrone à la seconde harmonique de la fréquence de modulation (détection 2f).

Une simulation de l'allure de la réponse 2f QEPAS correspondante à une raie d'absorption d'une espèce gazeuse est présentée dans la Figure 2. En effet, la technique QEPAS est généralement combinée avec la technique de modulation de longueur d'onde (WMS) et une détection 2f parce que cette dernière permet de supprimer les bruits d'environnement et l'amplitude du signal 2f est directement proportionnelle à la concentration de l'espèce gazeuse (voir chapitre 1) [2].

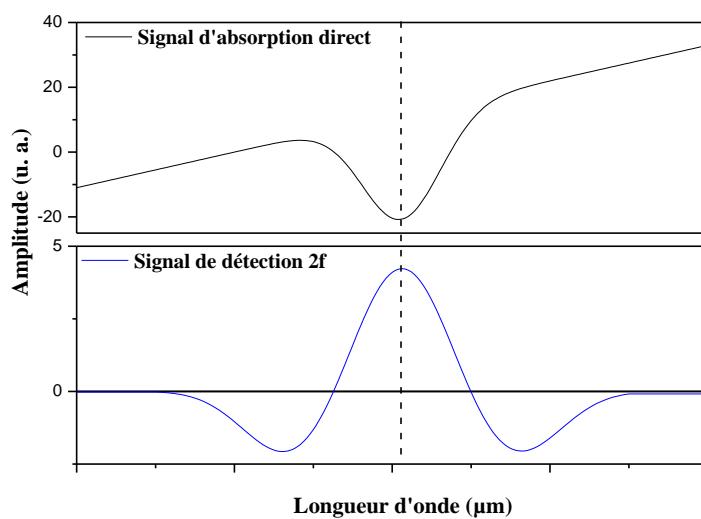


Figure 2 : Réponse 2f QEPAS correspondant à une raie d'absorption d'une espèce gazeuse [3].

Le signal photoacoustique détecté par la QEPAS peut être exprimé ainsi [4] :

$$S \propto \frac{Q \cdot P \cdot \alpha}{f_0} \quad (1)$$

Avec :    Q : facteur de qualité du QTF

P : puissance optique (W)

$\alpha$  : coefficient d'absorption des espèces gazeuses ( $\text{cm}^{-1}$ )

$f_0$  : fréquence de résonance du QTF

La mesure QEPAS sera d'autant plus efficace que l'onde acoustique sera correctement produite dans le milieu. L'efficacité de la génération des ondes sonores est liée au temps de relaxation de l'espèce gazeuse excitée. Une étude sur l'effet de la relaxation moléculaire sera présentée dans la partie 2 afin d'expliquer ce phénomène.

L'amplitude du signal QEPAS dépend également d'un certain nombre de paramètres comme le montre l'équation (1). Tout d'abord, elle est directement proportionnelle à la puissance optique du laser. Donc plus la puissance optique focalisée entre deux fourches du QTF est forte, plus la limite de détection du système est faible. L'amplitude du signal QEPAS dépend aussi du coefficient d'absorption de l'espèce gazeuse détectée. Il faut donc travailler sur une raie d'absorption dont l'intensité est la plus forte possible. Le signal QEPAS est également proportionnel au facteur de qualité Q du QTF, qui dépend lui-même de la pression du gaz dans laquelle on effectue la mesure. Ce problème sera étudié dans la partie 3 de ce chapitre dans laquelle on présentera les propriétés de résonance du QTF.

Dans la plupart des systèmes QEPAS, le QTF est souvent associé à un micro-résonateur (mR) acoustique, constituant ce qu'on appellera le système spectrophone, afin d'augmenter l'amplitude du signal. Le micro-résonateur se compose généralement d'un ou deux petits tubes en métal ou en verre, et se place à proximité du QTF. Lorsque le micro-résonateur est bien conçu, l'amplitude du signal QEPAS peut être améliorée d'un facteur de l'ordre de 20 à 40. La partie 4 donnera une étude plus détaillée du système spectrophone.

## 2. Effet de la relaxation moléculaire sur le signal photoacoustique

Les techniques spectroscopiques exploitant l'effet photoacoustique consistent en la mesure d'une onde sonore, générée suite à la relaxation non-radiative des molécules excitées par l'absorption de la lumière. Pour que l'onde acoustique soit correctement générée, la période de transfert de l'énergie vibratoire en énergie de translation des molécules doit être beaucoup plus courte que la période de modulation du laser qui est en général de l'ordre de la milliseconde pour la technique PAS conventionnelle mais réduit à l'ordre de quelques

microsecondes pour la technique QEPAS. Cette condition est souvent remplie car le temps de relaxation de la plupart des molécules à la pression atmosphérique est relativement rapide, de l'ordre de la nanoseconde à 100 microsecondes [5]. Cependant, les temps de relaxation de quelques molécules diatomiques particulières, comme l'azote ( $N_2$ ) et l'oxygène ( $O_2$ ) (Tableau 1) sont très longs. Lorsque la période de transfert de l'énergie vibratoire en énergie de translation devient comparable ou supérieure à la période de modulation du laser, l'amplitude du signal photoacoustique généré diminue.

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la relaxation moléculaire sur la génération du signal photoacoustique en nous basant sur la détection du méthane dans plusieurs mélanges de gaz.

Réaction		Taux ( $\tau^{-1}$ ) [ $s^{-1}atm^{-1}$ ]
<b>R<sub>1</sub></b>	$CH_4^*(nv_4) + CH_4 \rightarrow CH_4^*((n-1)v_4) + CH_4^*(v_4)$	$2.7 \times 10^8$
<b>R<sub>2</sub></b>	$CH_4^*(nv_4) + CH_4 \rightarrow CH_4^*((n-1)v_4) + CH_4$	$8 \times 10^5$
<b>R<sub>3</sub></b>	$CH_4^*(nv_4) + O_2 \rightarrow CH_4^*((n-1)v_4) + O_2^*(v)$	$\sim 3 \times 10^7$
<b>R<sub>4</sub></b>	$CH_4^*(nv_4) + O_2 \rightarrow CH_4^*((n-1)v_4) + O_2(v)$	$1.3 \times 10^5$
<b>R<sub>5</sub></b>	$CH_4^*(nv_4) + N_2 \rightarrow CH_4^*((n-1)v_4) + N_2$	$8 \times 10^4$
<b>R<sub>6</sub></b>	$N_2(v) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	1.0
<b>R<sub>7</sub></b>	$O_2^*(v) + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$6.3 \times 10^1$
<b>R<sub>8</sub></b>	$O_2^*(v) + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$4 \times 10^1$
<b>R<sub>9</sub></b>	$O_2^*(v) + H_2O \rightarrow O_2 + H_2O$	$1.1 \times 10^6$
<b>R<sub>10</sub></b>	$O_2^*(v) + CH_4 \rightarrow O_2 + CH_4^*(v_4)$	$2 \times 10^7$
<b>R<sub>11</sub></b>	$O_2^*(v) + CH_4 \rightarrow O_2 + CH_4$	$1 \times 10^6$
<b>R<sub>12</sub></b>	$O_2^*(v) + He \rightarrow O_2 + He$	$2.3 \times 10^4$

Tableau 1 : Taux de relaxation de quelques états vibrationnels avec différents partenaires de collision. Les réactions écrites en gras et en italique correspondent au transfert d'énergie de vibration en énergie de translation, les autres sont des transfert d'énergie de vibration en énergie de vibration [5].

S. Schilt et al [5] ont montré que le signal PA détecté serait fortement réduit pour la détection du méthane dilué dans l'oxygène pur ou dans un mélange d'azote et d'oxygène avec plus de 10% d'oxygène (Figure 3).

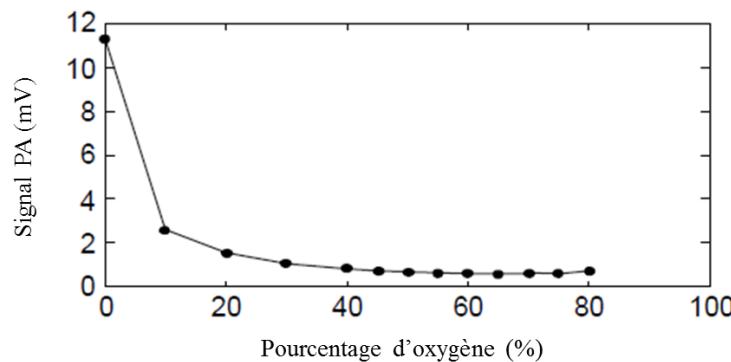


Figure 3 : Amplitude du signal PA créé par 100 ppm de méthane mélangé dans  $O_2 - N_2$  [5].

Ces phénomènes observés sont dus à l'effet de la relaxation moléculaire. En principe, toute l'énergie lumineuse absorbée par une molécule se transforme en chaleur. Cela est le cas lorsque cette conversion s'effectue assez rapidement pour ne pas interférer avec la génération du signal acoustique à la fréquence de modulation du laser qui est en général, dans le cas de la PA conventionnelle, comprise de 100 Hz à 16 kHz. Il existe malgré tout quelques exceptions.

Lorsque les molécules de gaz absorbent un photon et passent de leur niveau d'énergie initial  $E_0$  au niveau d'énergie supérieur  $E_1$ , aucune chaleur n'est produite. Elles perdent ensuite cette énergie absorbée en revenant à leur état d'origine par un des processus suivants :

- a) Désexcitation radiative : les molécules excitées peuvent réémettre un photon par émission stimulée ou spontanée.
- b) Photochimie : elles initient une réaction chimique.
- c) Transfert d'énergie inter-système : elles transfèrent leur énergie à une autre molécule de la même espèce en l'excitant de l'état inférieur  $E_0$  vers l'état supérieur  $E_1$ .
- d) Désexcitation non radiative : elles transfèrent leur énergie par collision sur d'autres molécules qui l'acquièrent sous forme d'énergie de translation. Cette augmentation de l'énergie cinétique du système provoque un échauffement local du milieu.

C'est le processus d) qui produit le signal photoacoustique. Si ce processus n'est pas le processus dominant, l'amplitude du signal acoustique généré est plus faible comme dans le cas présenté précédemment, à savoir la mesure de méthane dans l'oxygène. Le même phénomène se produira lorsque l'on mesure CO dans l'azote [6].

Expliquons plus en détail le phénomène de relaxation du méthane lors de la présence d'oxygène.

Les molécules de méthane  $\text{CH}_4$  ont principalement quatre modes de vibration [7] :

- Deux vibrations de déformation :  $v_2$  (asymétrique) et  $v_4$  (symétrique)
- Deux vibrations d'elongation :  $v_1$  (symétrique) et  $v_3$  (asymétrique).

Les premiers niveaux excités des deux vibrations de déformation  $v_2$  et  $v_4$  se trouvent respectivement à  $1533 \text{ cm}^{-1}$  et  $1311 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que ceux des deux vibrations d'elongation  $v_1$  et  $v_3$  sont approximativement deux fois plus élevés, à  $2917 \text{ cm}^{-1}$  et  $3019 \text{ cm}^{-1}$ . On peut trouver en plus des modes de vibration qui sont les combinaisons des quatre modes de vibrations principaux  $v_1$ ,  $v_2$ ,  $v_3$  et  $v_4$  comme indiqué dans la Figure 4. Par conséquent, on peut former plusieurs groupes appelés polyads et l'espace qui sépare ces groupes est environ de  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsqu'on analyse un mode de vibration appartenant à un groupe donné, il faut prendre en compte simultanément tous les modes de vibrations trouvés dans ce groupe car il y a une forte interaction entre eux. Cette caractéristique est très importante pour la compréhension du processus de relaxation du méthane.

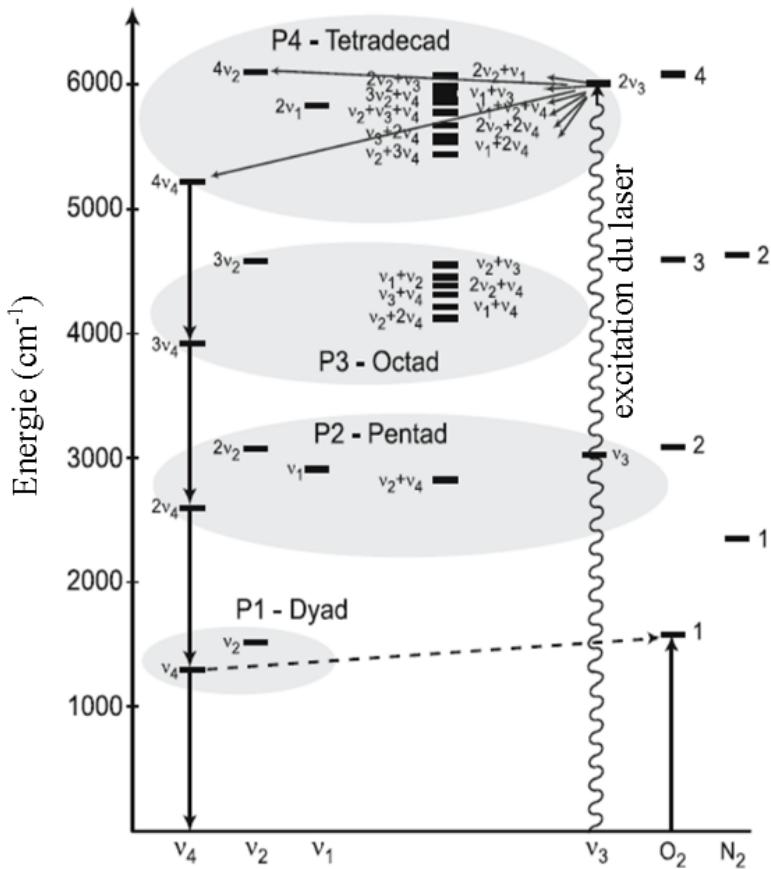


Figure 4 : Diagramme des niveaux d'énergie du méthane et transfert d'énergie entre le premier niveau excité du méthane  $\text{CH}_4^*$ ( $v_4$ ) et celui de l'oxygène  $\text{O}_2^*$ ( $v$ ) (ligne pointillée) [7].

Le transfert d'énergie entre les modes dans un même groupe se produit très vite (l'ordre de la nanoseconde), en particulier dans le cas de la collision  $\text{CH}_4 - \text{CH}_4$  et  $\text{CH}_4 - \text{O}_2$ . En plus, il a tendance à se stabiliser sur le mode de vibration qui trouve au niveau d'énergie le plus bas du groupe avant de se désexciter sur un groupe (une énergie) inférieur. Le transfert d'énergie d'un mode de vibration entre deux groupes consécutifs se produit via l'échange d'une quantité d'énergie correspondant à  $1311 \text{ cm}^{-1}$ , égale à la fréquence de vibration la plus basse (au premier niveau excité)  $v_4$  du méthane (voir réaction R<sub>1</sub> et R<sub>3</sub> dans le Tableau 1).

Dans le cas où le méthane est dilué dans un mélange d'azote et d'oxygène, lorsque les molécules du méthane se désexcitent, la quantité d'énergie libérée  $v_4$  est absorbée par les molécules de l'oxygène et les fait passer au premier niveau excité  $\text{O}_2^*$ ( $v$ ), car cette quantité d'énergie  $v_4$  est très proche de la quantité d'énergie qui doit être fournie aux molécules d'oxygène pour les faire passer au premier niveau excité  $\text{O}_2^*$ ( $v$ ) comme indiqué dans la Figure 4.

En revanche, la quantité d'énergie nécessaire fournie aux molécules d'azote pour les faire passer au premier niveau excité est plus grande que la quantité d'énergie  $v_4$  du méthane.

Donc, les molécules d'azote n'absorbent pas l'énergie libérée par les molécules de méthane lorsque celles-ci se désexcitent.

A faible concentration de méthane, le transfert d'énergie des molécules de méthane se produit principalement via les processus  $R_3$  et  $R_5$  du Tableau 1 où le processus  $R_3$  est le processus dominant. Par conséquent, l'énergie libérée du méthane va être transférée aux molécules d'oxygène dans chaque niveau de relaxation. Au final, l'énergie initiale fournie par le laser à  $1.65\mu\text{m}$  afin d'exciter les molécules de méthane au niveau de vibration  $2v_3$  va s'accumuler dans le premier niveau d'excitation de l'oxygène  $O_2^*(v)$ .

A pression atmosphérique, le temps de relaxation de l'oxygène, donné par la relation  $t_{relaxation} = \frac{1}{taux} = \frac{1}{63}(s)$  [7],[8], est plus grand que la période de modulation du laser à 100 Hz pour la technique PAS ou à 16 kHz pour la technique QEPAS. La génération du signal photoacoustique n'est donc pas compatible avec la modulation du laser, le signal PA détecté lors de la mesure du méthane dans l'oxygène sera faible. Il est important de noter que quel que soit le niveau excité du méthane, ce phénomène se produit de la même manière et il est confirmé par la mesure du méthane dans l'oxygène avec un laser DFB émettant à  $2.37\mu\text{m}$  [7].

La situation change lorsque l'on fait la mesure du méthane dans l'azote pur car la quantité d'énergie libérée  $v_4$  par le  $\text{CH}_4$  à chaque niveau de relaxation ne correspond pas au premier niveau excité de l'azote comme indiqué précédemment. Toute l'énergie initiale fournie par le laser aux molécules de méthane va contribuer à la génération du signal PA.

Il faut donc chercher une méthode qui permet d'améliorer la génération du signal PA lorsque l'on veut mesurer le méthane dans l'air ambiant où l'oxygène occupe environ 21% de la composition de gaz.

Pour résoudre ce problème, on peut augmenter la concentration de méthane. Le taux de relaxation du premier niveau excité de l'oxygène  $O_2^*(v)$  lors d'une collision avec une molécule M peut être calculé comme suit [5] :

$$\tau_{O_2}^{-1} = (1 - C_M) \tau_{O_2-O_2}^{-1} + C_M \tau_{O_2-M}^{-1} \quad (2)$$

Avec :  $C_M$  : concentration de la molécule M

$\tau_{O_2-O_2}^{-1}$  : temps de relaxation du processus  $O_2-O_2$ .

$\tau_{O_2-M}^{-1}$  : temps de relaxation du processus  $O_2-M$ .

Le fait d'augmenter la concentration du méthane va favoriser le processus  $R_{11}$  qui a un fort taux de relaxation à  $10^6 [\text{s}^{-1}\text{atm}^{-1}]$ . Par conséquent, il permet de diminuer le temps de relaxation du premier niveau excité de l'oxygène  $O_2^*(v)$ .

Une autre solution consiste à ajouter de la vapeur d'eau au mélange de gaz car la molécule d'eau est un bon catalyseur du processus de relaxation de certaines molécules,

notamment de l'oxygène (voir la réaction R<sub>9</sub> du Tableau 1). Le travail réalisé dans [7] a confirmé ce phénomène présenté dans la Figure 5 suivante :

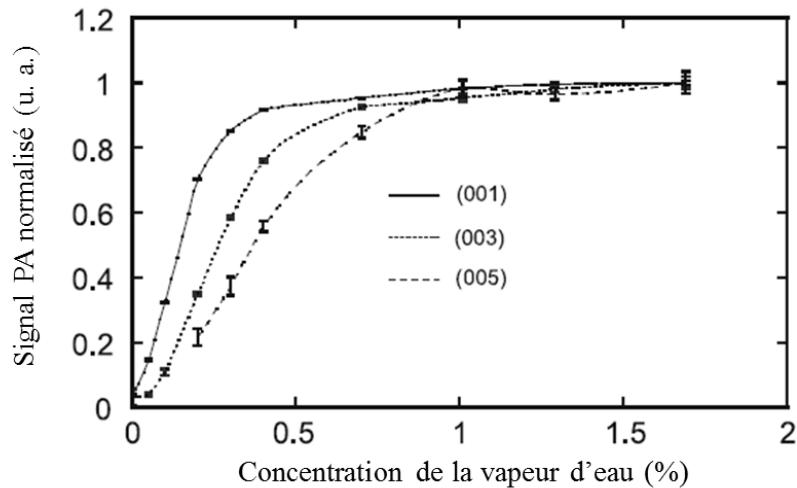


Figure 5 : Variation du signal PA normalisé créé par 20 ppm de méthane en fonction de la concentration de vapeur d'eau dans un mélange contenant 60% d'O<sub>2</sub> et 40% de N<sub>2</sub>. (001), (003) et (005) correspondent aux fréquences de résonnance 1 kHz, 3kHz et 5 kHz respectivement [7].

On remarque que l'amplitude du signal PA normalisé varie rapidement quand l'humidité est inférieure à 1%. En revanche, elle devient constante lorsque la vapeur d'eau dépasse 1% de la composition de gaz, ce qui confirme que l'ajout de la vapeur d'eau permet de diminuer le temps de relaxation de l'oxygène, améliorant la génération du signal PA.

L'Helium permet également de favoriser la génération du signal PA du méthane dans l'oxygène (voir réaction R<sub>12</sub> du Tableau 1) [5].

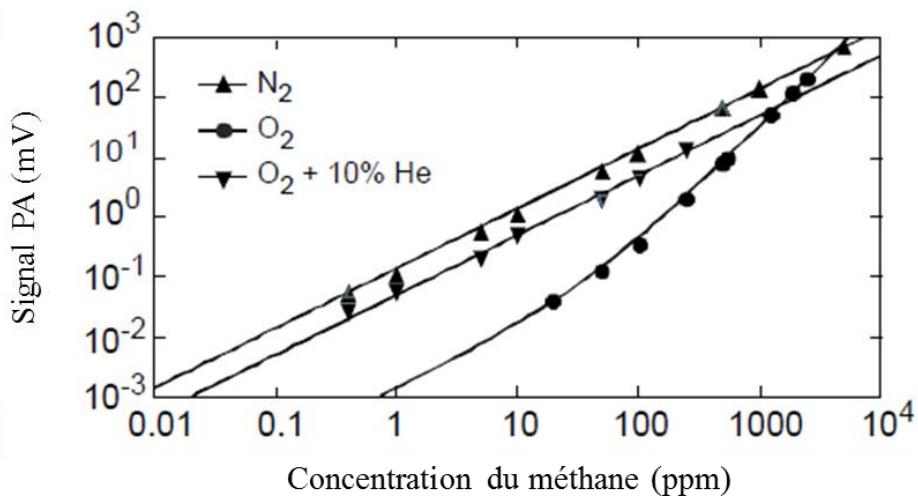


Figure 6 : Amplitude du signal PA mesurée en fonction de la concentration du méthane dans différents mélanges de gaz [5].

La Figure 6 montre la variation de l'amplitude du signal PA en fonction de la concentration du méthane dans différentes compositions de gaz : azote pur, oxygène pur et un mélange contenant 90% d'oxygène et 10% d'hélium.

On peut observer d'après la Figure 6 que l'amplitude du signal PA mesurée en fonction de la concentration du méthane varie linéairement dans le cas du méthane mélangé avec l'azote, tandis que celle-ci varie de manière quadratique lors de la présence de l'oxygène [5]. En revanche, la variation de l'amplitude du signal PA mesuré redevient linéaire quand on ajoute quelques % d'hélium dans l'oxygène. La sensibilité du capteur dans le dernier cas devient comparable avec celle obtenue dans le cas du méthane mélangé avec l'azote.

Cette partie a permis de comprendre l'effet de la relaxation moléculaire sur la génération du signal photoacoustique. Lors de la détection d'un gaz particulier dans un mélange, la présence de certaines espèces peut perturber la mesure du gaz ciblé parce que le temps de relaxation des molécules est modifié. Ainsi nous avons vu que l'amplitude du signal PA généré par le méthane diminue en présence d'oxygène à cause de processus du transfert d'énergie vibration – vibration des molécules de méthane aux molécules d'oxygène. Ce problème peut être résolu par l'ajout de vapeur d'eau ou d'hélium au mélange de gaz, car ils sont de bons catalyseurs du processus de relaxation de l'oxygène.

### 3. Etude du diapason à quartz

Le diapason à quartz (Figure 7) est un résonateur à base de matériau piézoélectrique à fort facteur de qualité, de l'ordre de quelques dizaines de milliers pour une fréquence de résonnance fondamentale sous vide de 32768 Hz. Combinées à sa compacité et sa faible consommation énergétique, ces propriétés font du diapason à quartz l'un des composants les plus utilisés en électronique lorsqu'une référence stable de fréquence est nécessaire (horloge, électronique analogique et numérique...). Il est par conséquent produit en très grandes quantités pour un coût très faible.

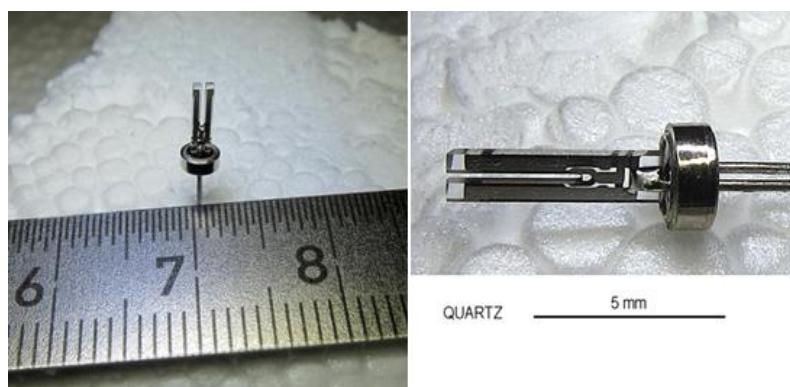


Figure 7 : Le diapason à quartz.

Dans la technique QEPAS, il devient un détecteur universel, adapté pour la détection à n'importe quelle longueur d'onde. Le diapason à quartz est un élément fondamental du

dispositif. Une bonne compréhension de son fonctionnement est donc nécessaire afin de mieux construire le système.

### 3.1 Le résonateur

Le quartz est composé de silice ( $\text{SiO}_2$ ), une matière minérale extrêmement répandue dans la nature. Le cristal de quartz (Figure 8) a l'aspect du verre et la forme d'un prisme hexagonal régulier terminé à l'une ou à ses deux extrémités par des pyramides hexagonales. Les atomes du quartz sont disposés en ordre régulier, selon un motif répété de manière tridimensionnelle (trigonal) [9].

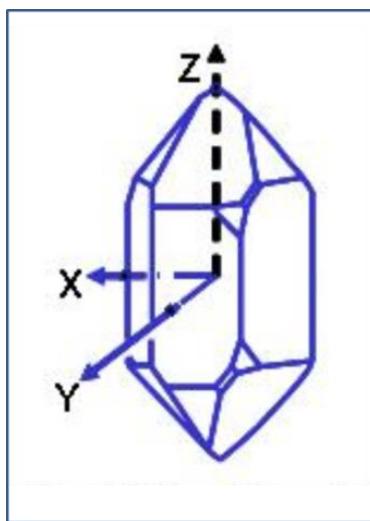


Figure 8 : Structure cristalline du quartz avec ses axes : l'axe électrique (X), l'axe mécanique (Y), l'axe optique (Z).

Le quartz est un matériau à effet piézoélectrique dont le principe a été mis en évidence par les frères Pierre et Jacques CURIE à Paris dans les années 1880. La piézoélectricité est un phénomène réversible, caractérisant le couplage entre les phénomènes mécaniques et les phénomènes électriques de certains matériaux. On peut distinguer deux effets piézoélectriques [3], [10] :

- Effet piézoélectrique direct : caractérisé par l'apparition de charges électriques à la surface du matériau soumis à une contrainte mécanique.
- Effet piézoélectrique inverse : caractérisé par la déformation du matériau soumis à un champ électrique.

La piézoélectricité n'apparaît que pour des cristaux et des céramiques anisotropes ne possédant pas de centre de symétrie au niveau de l'arrangement atomique élémentaire (Figure 9). En effet, dans ce cas le centre de symétrie des charges positives et des charges négatives est déséquilibré lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau, créant une différence de potentiel. Cet effet ne peut pas se produire dans les matériaux dont les charges (positives et négatives) ont le même centre de symétrie [11].

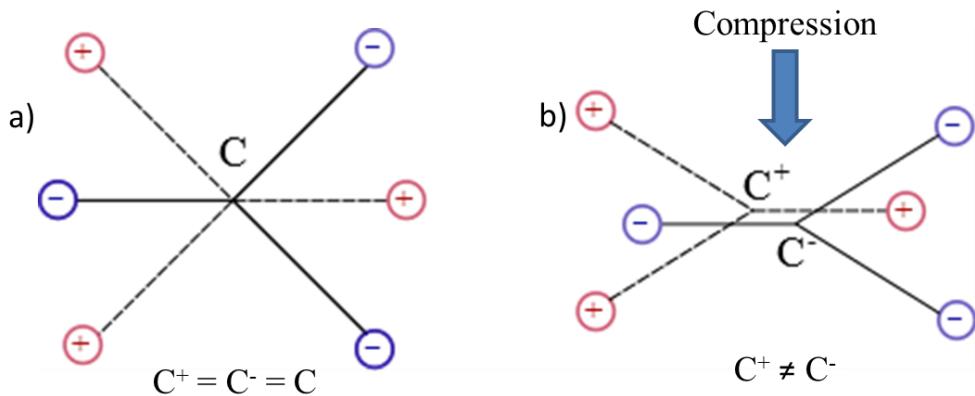


Figure 9 : Matériau sans centre de symétrie (matériau piézoélectrique). a) au repos. b) soumis à une compression.

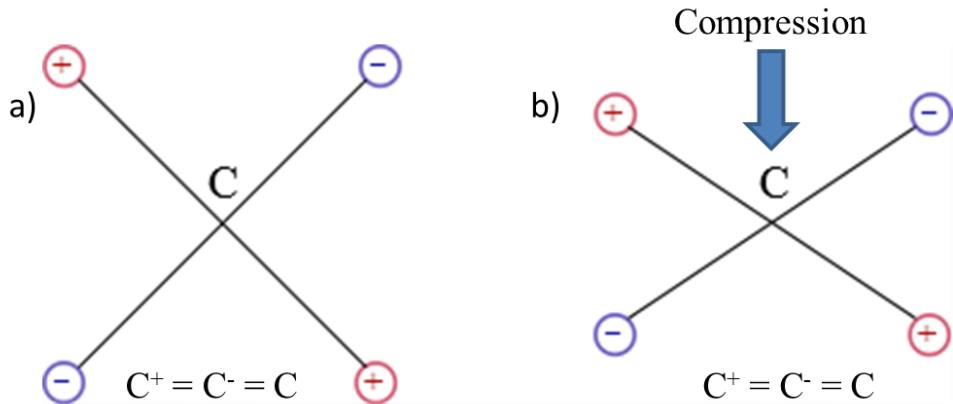


Figure 10 : Matériau ayant un centre de symétrie. a) au repos. b) soumis à une compression.

Le quartz est conditionné pour son utilisation en tant que résonateur dans lequel la piézoélectricité est employée pour générer ou détecter des ondes élastiques, de volume ou de surface ou stationnaires. D'abord, le quartz est découpé en différentes formes de différentes dimensions et en suivant diverses directions par rapport aux axes cristallins en fonction de la fréquence de résonance et du mode de vibration souhaités. Ensuite, des électrodes métalliques sont déposées sur le quartz pour recueillir le courant alternatif qui est généré par effet piézoélectrique direct suite aux déformations du quartz. Finalement, le quartz est encapsulé dans une enceinte sous vide. Des exemples de différents modes de vibrations du quartz sont présentés dans la Figure 11.

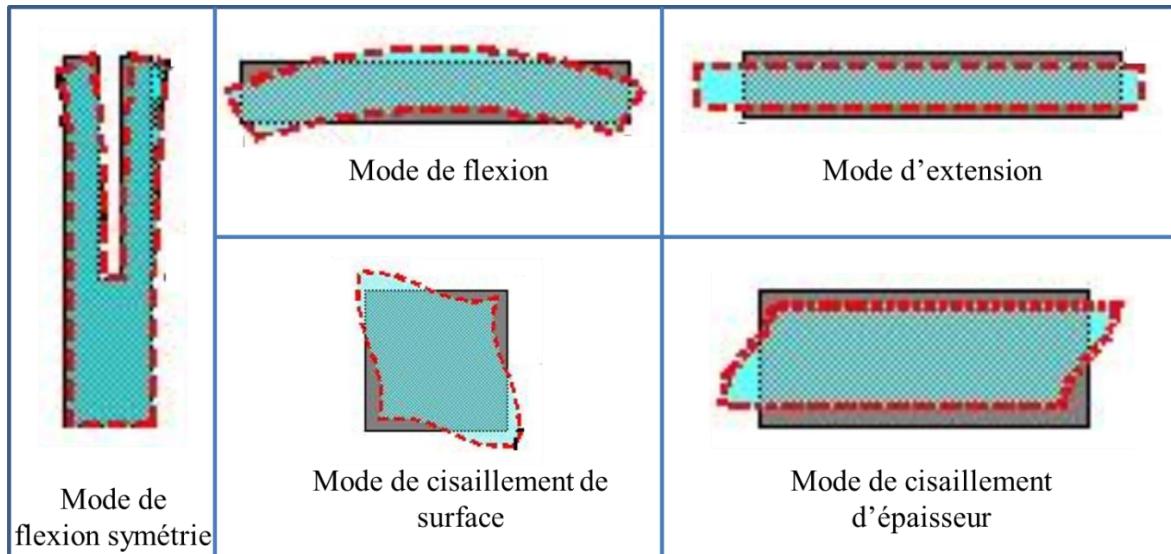


Figure 11 : Modes de vibration du quartz

Le quartz peut être conçu pour résonner à une fréquence dans la gamme de la dizaine de kHz à quelques dizaines de MHz. Le quartz à haute fréquence (HF) est généralement taillé sous forme d'un simple parallélépipède. Tandis que le quartz à basse fréquence (BF), typiquement utilisé dans les montres à quartz et dans la technique QEPAS, a la forme d'un diapason.

Dans un diapason à quartz, le diapason est élaboré suivant l'axe z sur un wafer de quartz de quelques centaines de micromètres d'épaisseur, et les bras du diapason sont orientés selon l'axe Y [12]. Les électrodes de polarités opposées sont déposées sur les côtés adjacents des bras du diapason (Figure 12).

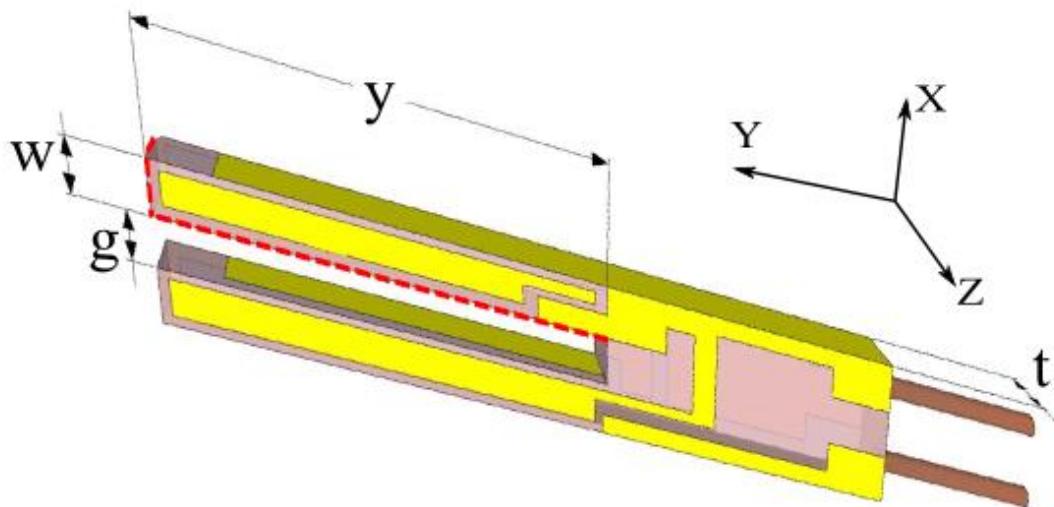


Figure 12 : Dimensions typiques du diapason à quartz et ses électrodes,  $y = 4,0$  mm,  $w = 0,6$  mm,  $t = 0,33$  mm [4].

Ce choix de coupe et la définition de la disposition des électrodes n'autorisent qu'un mouvement en flexion des bras dans le plan du diapason. Les trois premiers modes vibratoires en flexion du QTF sont présentés dans la Figure 13:

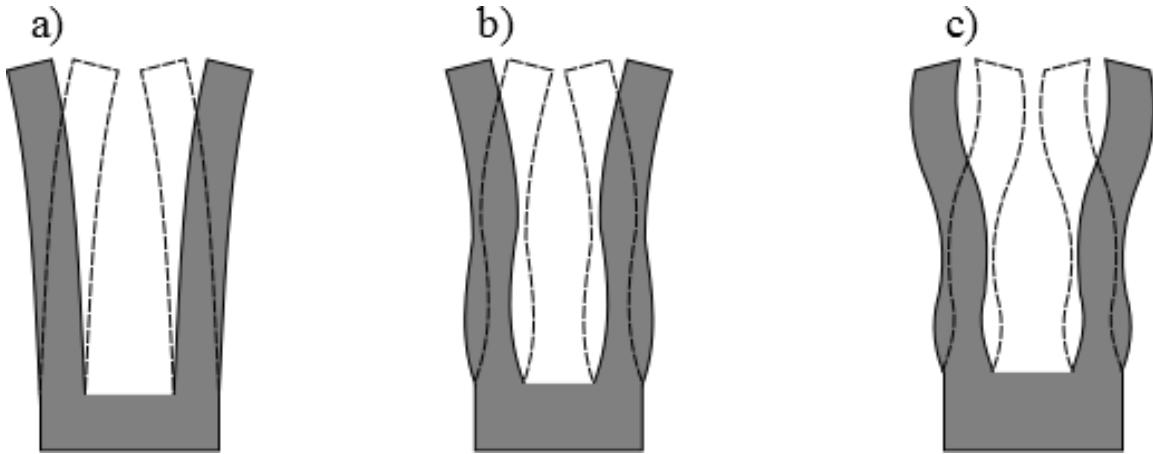


Figure 13 : Vibration de flexion du QTF. a) Premier mode. b) Deuxième mode. c) Troisième mode.

Dans le mouvement en flexion, les bras se déplacent dans des directions opposées et le centre de la masse du QTF reste inchangé. Le mode de vibration en flexion peut être modélisé en supposant que chaque bras du diapason peut être considéré individuellement et se comporte comme une poutre encastrée [12]. Lorsque la force appliquée cesse, le bras du QTF retourne à sa forme initiale. En supposant que le module d'élasticité, l'inertie et la surface de section transversale sont constantes le long de la longueur du bras du QTF, la vibration des bras dans le plan (x,y) du QTF, selon l'approximation d'Euler-Bernoulli, est donnée par [4],[13] :

$$EI \frac{\partial^4 y}{\partial x^4}(x, t) + \rho A \frac{\partial^4 y}{\partial t^4}(x, t) = 0 \quad (3)$$

Avec :  $\rho$  : masse volumique du quartz ( $\rho=2659 \text{ kg/m}^3$ )

$E$  : module de Young du quartz ( $E = 7,87 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ )

$I$  : moment d'inertie ( $\text{m}^4$ ) ( $I = t \cdot w^3 / 12$ )

$A$  : surface de section des fourches du QTF ( $\text{m}^2$ ) ( $A = w \cdot t$ )

L'équation (3) peut être résolue par la méthode de séparation des variables en supposant que le déplacement des bras du QTF peut être séparé en deux parties, l'une en fonction de la position et l'autre en fonction du temps. Cela conduit à une équation différentielle simplifiée pour la direction  $y$  qui peut être résolue par la superposition des conditions aux limites : l'extrémité des bras du QTF est libre et leur base est fixe. La solution générale de l'équation différentielle simplifiée permet la détermination de la fréquence de résonance du mode de vibration en flexion du QTF [13] :

$$f_n = \frac{k_n^2}{y^2} \cdot \frac{w}{2\pi} \sqrt{\frac{E}{12\rho}} \quad (4)$$

Où  $k_n$  est le nombre d'onde lié à la fréquence propre du mode de vibration  $f_n$ , déterminé par des solutions de :

$$\cos(k_n y) \cdot \cosh(k_n y) = 1 \quad (5)$$

Les fréquences de résonance des trois premiers modes de vibration en flexion, pour le QTF présenté dans la Figure 12, sont indiquées dans le Tableau 2:

n	$k_n$ [14]	$f_n$ (Hz)
1	1,875	32950
2	4,694	206500
3	7,855	578300

Tableau 2 : Fréquences de résonance des trois premiers modes de vibration du QTF

Dans la technique QEPAS, le QTF est employé en tant que résonateur dans lequel l'effet piézoélectrique direct est exploité afin de détecter des ondes acoustiques. En effet, l'interaction entre le faisceau laser modulé et le milieu gazeux génère une onde acoustique qui conduit les bras du QTF à résonner. Par conséquent, les électrodes du QTF se chargent électriquement et génèrent un courant. Il est donc intéressant d'étudier les paramètres électriques du QTF afin de déterminer les performances du système de détection.

## 3.2 Propriétés électriques du QTF

### 3.2.1 Modèle électrique équivalent du QTF

Le QTF peut être modélisé par un circuit électrique équivalent (modèle Butterworth-Van Dyker) formé par deux branches parallèles :

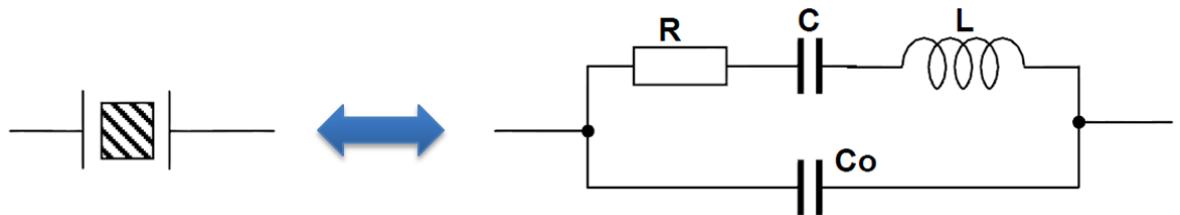


Figure 14 : Circuit électrique équivalent d'un QTF

Dans cette représentation R, C, L sont respectivement la résistance, l'inductance et la capacité de la branche motionnelle traduisant le couplage électromécanique et modélisant la

perte par effet Joule au sein du cristal ainsi que la présence d'une fréquence de résonance dont la valeur est donnée par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{LC}} \quad (6)$$

La capacité  $C_0$  qui est associée en parallèle à cette branche motionnelle représente physiquement une capacité due à l'effet des électrodes disposées le long des bras du QTF. Cette capacité, de valeur toujours très grande devant  $C$  et donnée par le constructeur, a une influence non négligeable sur le fonctionnement du circuit car elle génère une antirésonance à une fréquence plus élevée que la fréquence de résonance :

$$f_a = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{L \frac{C \cdot C_0}{C + C_0}}} \quad (7)$$

L'impédance du circuit électrique équivalent est aussi un paramètre important car elle modélise la perte par effet Joule ou la potentielle dissipation d'énergie du QTF. En fonction de la fréquence, elle est donnée par :

$$Z_{QTF}(f) = \frac{1}{j2\pi f C_0} \cdot \frac{1 + \frac{j2\pi f_0 L}{R} \left( \frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f} \right)}{1 + \frac{j2\pi f_a L}{R} \left( \frac{f}{f_a} - \frac{f_a}{f} \right)} \quad (8)$$

On peut montrer que l'impédance équivalente du QTF est minimale à la fréquence de résonance et égale à  $R$ . Tandis qu'à la fréquence d'antirésonance, elle atteint une valeur maximale [15].

### 3.2.2 Facteur de qualité

Tous les résonateurs peuvent être caractérisés par un facteur de qualité  $Q$ , défini comme le rapport de l'énergie emmagasinée dans le résonateur sur l'énergie dissipée dans chaque période d'oscillation. Le facteur de qualité peut être déterminé expérimentalement, en faisant le rapport entre la fréquence de résonance et la bande passante ( $\Delta f$ ) [16]. Plus le facteur de qualité est élevé, plus la bande passante est étroite. Le facteur de qualité peut également être déduit à partir des paramètres motionnels :

$$Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \quad (9)$$

Dans le cas du QTF, grâce au coefficient élastique très élevé du quartz, le facteur de qualité est très élevé, de l'ordre de  $10^5$  dans le vide. Dans l'air, le facteur de qualité est de l'ordre de quelques milliers à cause du frottement entre les bras du QTF et l'air.

### 3.2.3 Mesures expérimentales des paramètres électriques du QTF

Comme nous avons indiqué, les paramètres électriques du QTF, telles que  $R$ ,  $L$  et  $C$ , ne sont que des éléments motionnels. Ils ne peuvent pas être mesurés facilement directement. Ils sont généralement déduits à partir de la mesure expérimentale de la fréquence résonance du QTF.

L'étude de la réponse fréquentielle du QTF se fait en utilisant un simple montage électrique, présenté dans la Figure 15, constitué d'un diapason à quartz placé en entrée d'un amplificateur transimpédance (AT) dont la résistance de contre-réaction est fixée à  $R_f = 10 \text{ M}\Omega$ .

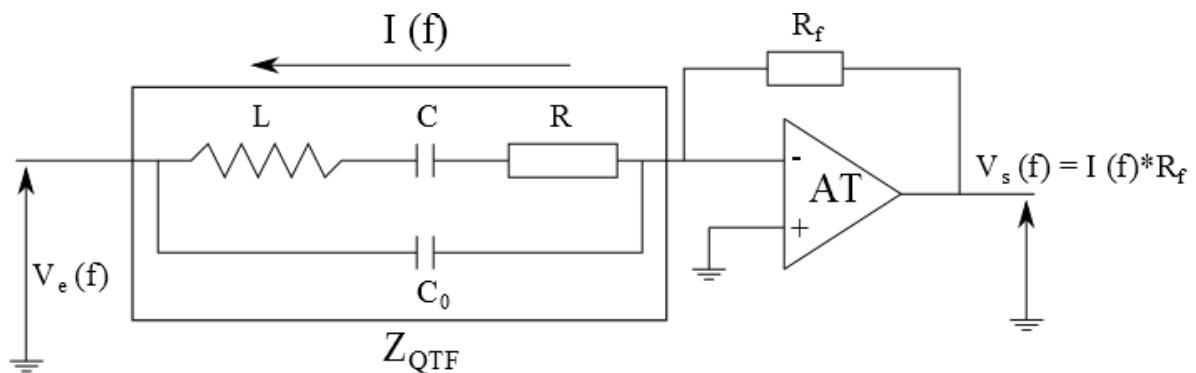


Figure 15 : Montage électrique pour la caractérisation du QTF

La réponse fréquentielle du QTF peut être mesurée en excitant le QTF par l'application à ses bornes d'une tension alternative ( $V_e$ ) de quelques millivolts. On fait varier la fréquence  $f$  de la tension appliquée, le QTF génère un courant en fonction de la fréquence. Ce courant est amplifié et converti en tension que l'on mesure grâce à l'amplificateur transimpédance. La tension mesurée ( $V_s$ ) passe par un maximum à la fréquence de résonance et par un minimum à la fréquence d'antirésonance du QTF. Par cette méthode, on peut déterminer directement le facteur de qualité du QTF et calculer les paramètres électriques  $R$ ,  $L$ ,  $C$  avec les équations (6)–(7)–(9).

Les réponses fréquentielles expérimentales d'un QTF encapsulé (sous vide) et décapsulé (dans l'air) sont présentées dans la Figure 16 :

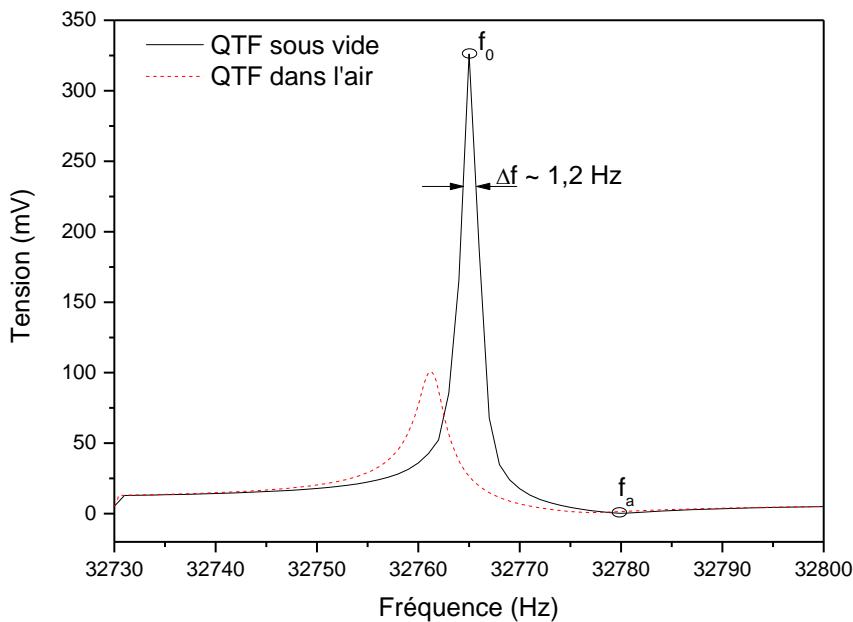


Figure 16 : Mesure de la réponse du QTF sous vide et dans l'air.

D'après cette mesure, nous pouvons déterminer la fréquence de résonance et la fréquence d'antirésonance ainsi que le facteur de qualité du QTF. En effet, le facteur de qualité du QTF peut être déduit directement à partir de la courbe de mesure expérimentale en faisant le rapport entre la fréquence de résonance et la bande passante  $\Delta f$  :  $\Delta f = \frac{\text{Amplitude}_{\max}}{\sqrt{2}}$ .

Nous pouvons observer que dans les deux cas de mesure, sous vide et dans l'air, il y a une résonance suivi d'une antirésonance en tension caractéristique du modèle électrique du QTF décrit précédemment. Deux différences sont observées entre les courbes obtenues dans les deux cas : la fréquence de résonance et le maximum d'intensité décroissent lorsque le QTF est placé dans l'air, et le facteur de qualité diminue. La fréquence de résonance baisse de 32765 Hz sous vide à 32761 Hz dans l'air, tandis que le facteur de qualité chute de 27300 à 12600. Ces effets sont attribués aux effets visqueux de l'air sur les bras du QTF en vibration : la génération d'ondes de compression dans l'air dissipe de l'énergie du QTF et fait par conséquent baisser le facteur de qualité, se traduisant par l'élargissement de la bande passante comme nous pouvons observer sur la Figure 16. Le fonctionnement du QTF est ainsi fortement influencé par l'environnement qui l'entoure, notamment la pression, la température et la composition du milieu. Plusieurs études sur l'amortissement du QTF dans un milieu gazeux ont été réalisées [3], [17],[18]. Elles ont montré que la fréquence de résonance du QTF décroît linéairement en fonction de la pression du milieu de gaz, suivant la relation [3] :

$$f(p) = f(P_0) - kp \quad (10)$$

Avec :  $f(P_0)$  : fréquence de résonance du QTF sous vide ( $P = 0$ )

p : pression du milieu de gaz (Torr)

k : paramètre spécifique du QTF, de l'ordre de  $8 \cdot 10^{-3}$  à  $10^{-2}$  Hz/Torr [3], [17]

La variation de la fréquence de résonance du QTF induit également la variation de son facteur de qualité ( $Q = f_0/\Delta f$ ). Cette variation est donnée par [4] :

$$Q(p) = \frac{Q_{P_0}}{1 + Q_{P_0} \cdot a \cdot \sqrt{p}} \quad (11)$$

Avec :  $Q_{P_0}$  : facteur de qualité du QTF sous vide

p : pression du milieu de gaz (Torr)

a : paramètre spécifique du QTF,  $a \sim 2,8 \cdot 10^{-6}$  [3],[17],[18]

L'allure des courbes de la fréquence de résonance et du facteur de qualité du QTF utilisé précédemment est présentée dans la Figure 17 :

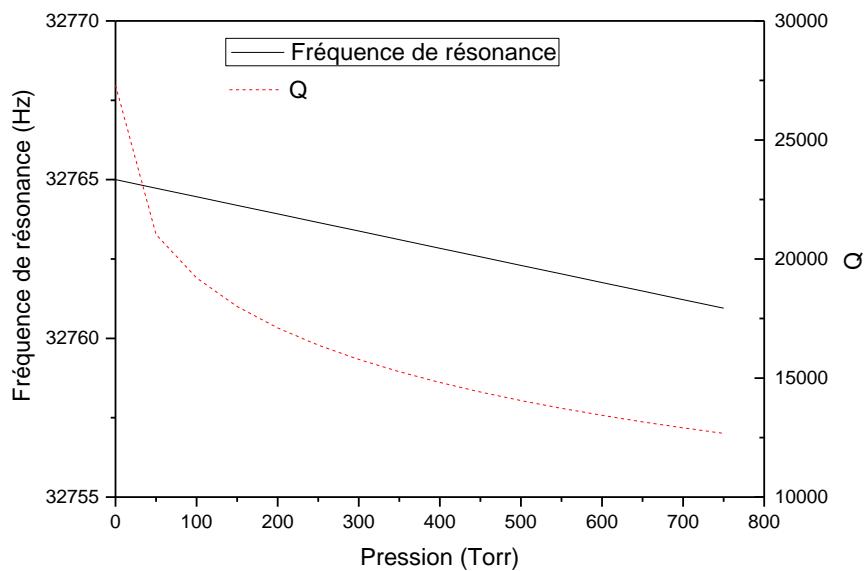


Figure 17 : Fréquence de résonance et facteur de qualité du QTF en fonction de la pression

Nous pouvons observer que le facteur de qualité décroît plus rapidement que la fréquence de résonance lorsque la pression du milieu environnant le QTF augmente. Pour la détection de traces de gaz, la caractérisation du QTF en fonction de la pression est donc nécessaire. Cela nous permet de déterminer la fréquence de résonance du QTF à la pression travaillée, afin de fixer précisément la fréquence de modulation. Par ailleurs, il est important de connaître le facteur de qualité du QTF, pour différentes pressions, puisqu'il permet de caractériser sa sélectivité.

### 3.2.4 Modélisation de la réponse fréquentielle du QTF

Lorsque les paramètres motionnels du QTF sont déterminés, nous pouvons estimer théoriquement l'intensité du courant généré par le QTF en utilisant la relation  $I_{\text{théorique}}(f) = \frac{V_e}{Z_{QTF}}$ , afin de comparer à celui obtenu expérimentalement  $I_{\text{exp}}(f) = \frac{V_s}{R_f}$ . Ce calcul a été fait sous Mathcad en prenant la valeur de la tension  $V_e$  à 1 mV qui est également utilisée pour les mesures expérimentales.

L'intensité calculée et celle mesurée du courant généré par le QTF décapsulé dont les paramètres électriques R, L, C et  $C_0$  sont respectivement à 31,57 k $\Omega$ , 1932 H, 12,2 fF, 12,5 pF sont présentées dans la Figure 18 :

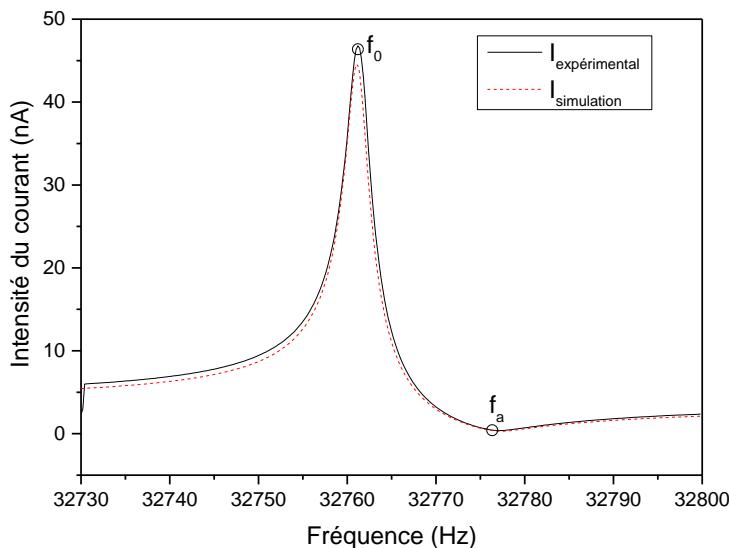


Figure 18 : Intensité estimée et mesurée du courant généré par le QTF.

Nous pouvons observer que le courant généré par le QTF est faible, de l'ordre de quelques dizaines de nano Ampère. L'intensité estimée et celle mesurée correspondent ensemble, elles passent par un maximum à la fréquence de résonance et par un minimum à la fréquence d'antirésonance du QTF.

### 3.2.5 Bruit du QTF

La sensibilité d'un système quelconque est déterminé par le rapport signal sur bruit : plus le bruit est faible, plus sensible sera le système. Dans les systèmes QEPAS, le QTF est connecté à un amplificateur transimpédance afin de former un système de détection. La limite fondamentale du courant généré par le QTF est définie par le bruit intrinsèque de système de détection. On montre que la principale source de bruit dans un système QEPAS complet est le

bruit thermique de la résistance équivalente R du QTF [17], [19],[20]. A la fréquence de résonance, le bruit mesuré à la sortie de l'amplificateur est déterminé par :

$$N_{th} = R_f \cdot \sqrt{\frac{4k_B T}{R}} \cdot \sqrt{\Delta f} \quad (12)$$

Avec :  $N_{th}$  : bruit de tension mesurée à la sortie de l'amplificateur (V)

$k_B$  : constante de Boltzmann ( $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$  J/K)

T : température du QTF (K)

$\Delta f$  : largeur de la bande de détection (Hz)

$R_f$  : résistance de contre-réaction de l'amplificateur transimpédance ( $R=10M\Omega$ )

La résistance de gain  $R_f$  introduit également un bruit thermique dont la densité spectrale est égale à  $\sqrt{4k_B T R_f}$ . Cependant, ce dernier étant  $\sqrt{R_f / R}$  fois plus petit que le bruit thermique du QTF, il peut être toujours négligé pour des valeurs de R comprises entre 10 et 100 kΩ.

L'équation (12) montre que le bruit est proportionnel à  $(1/R)^{1/2}$  et  $R = \frac{1}{Q} \sqrt{\frac{L}{C}}$ , le bruit est donc proportionnel à  $Q^{1/2}$ . On a vu précédemment que le signal QEPAS était proportionnel à Q. Par conséquent, le rapport signal sur bruit du système est finalement proportionnel à  $Q^{1/2}$ . Le facteur de qualité Q du diapason à quartz est donc un paramètre très important qui détermine la performance du système QEPAS.

### 3.2.6 Etude et modélisation de la réponse du QTF sous excitation d'une source acoustique

Nous allons dans cette partie modéliser le comportement du QTF dans une cellule de gaz, à savoir le déplacement des fourches et le courant généré par le QTF, lorsque ce dernier est excité par une onde acoustique qui est générée par l'interaction du faisceau laser avec les molécules gazeuses. Cette étude a été réalisée en deux étapes : on détermine tout d'abord la valeur de la pression appliquée par l'onde acoustique sur les fourches du QTF et estime ensuite le déplacement des fourches du QTF.

#### 3.2.6.1 Modélisation de la pression de l'onde acoustique

Une onde acoustique va être générée lorsqu'un faisceau laser modulé est absorbé par des molécules d'une espèce gazeuse quelconque. La Figure 19 présente un faisceau laser modulé de forme gaussienne, focalisé entre les fourches du QTF :

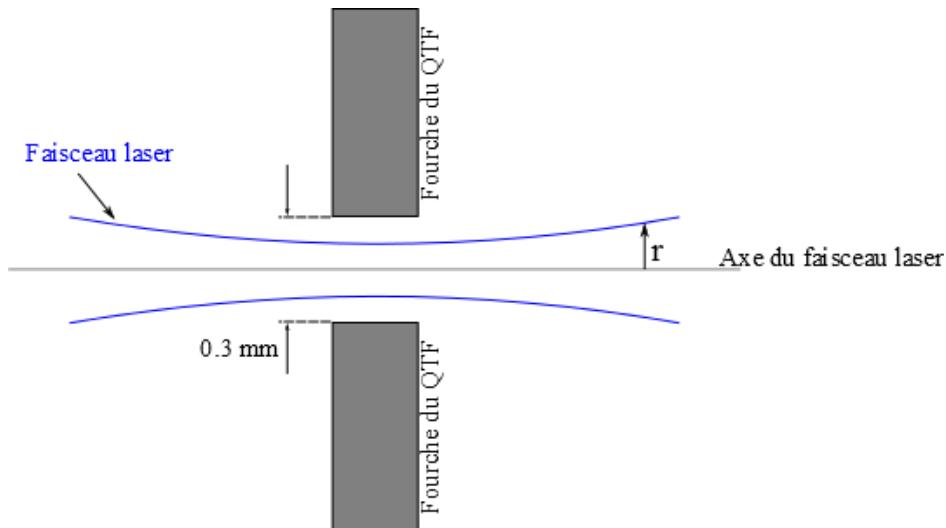


Figure 19 : Vue de dessus du faisceau laser focalisé entre les fourches du QTF. r désigne la distance radiale de l'axe du faisceau laser.

La pression de l'onde acoustique, propagée suivant la direction du faisceau laser, en fonction de la distance radiale de l'axe du faisceau laser r et du temps t, est donnée par [21] :

$$P(r,t) = A \left[ J_0\left(\frac{\omega r}{v}\right) \cos \omega t + Y_0\left(\frac{\omega r}{v}\right) \sin \omega t \right] \quad (13)$$

Où A est l'amplitude de la pression de l'onde acoustique générée (Pa), donnée par :

$$A = (\gamma - 1) \omega \kappa_{eff} \frac{W_L}{8v^2} \quad (14)$$

Avec : v : vitesse du son (m/s), tel que :  $v = (\gamma RT/M)^{1/2}$ ,  $\gamma$  coefficient adiabatique du gaz, R constante universelle du gaz ( $R = 8,3144 \text{ J/(mol.K)}$ ), T température absolue du gaz (K) et M masse molaire de la molécule (kg/mol)

$\omega = 2\pi f$  : pulsation propre de modulation et f la fréquence de résonance du QTF (Hz)

$\kappa_{eff}$  : coefficient d'absorption effectif de l'espèce gazeuse ( $\text{m}^{-1}$ )

$W_L$  : puissance du laser (W)

$J_0$  et  $Y_0$  : fonctions de Bessel d'ordre zéro de première et deuxième espèce, respectivement.

Pour visualiser la variation de l'amplitude de la pression générée entre les fourches du QTF, en fonction de r et t, une modélisation a été faite sous Mathcad en considérant que la lumière est absorbée par une raie d'absorption de méthane, centrée à  $4246,46 \text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda = 2,3548 \mu\text{m}$ ).

Les paramètres fixés pour réaliser cette modélisation sont :

- Le coefficient adiabatique du méthane est :  $\gamma = 1,296$ .
- La vitesse du son dans méthane à 20°C est :  $v = 343$  m/s.
- La puissance optique émise par le laser est : 0,025 W.
- La fréquence de résonance du QTF est :  $f = 32768$  Hz.
- Le coefficient d'absorption effectif pour un milieu absorbant rempli de méthane pur et de 1 cm de longueur est :  $\kappa_{\text{eff}} = 12,3 \text{ m}^{-1}$ .

L'amplitude maximale de la pression de l'onde acoustique en fonction de la distance radiale  $r$  et celle pour une distance radiale fixe de 0,15 mm sont représentées respectivement dans la Figure 20 et Figure 21.

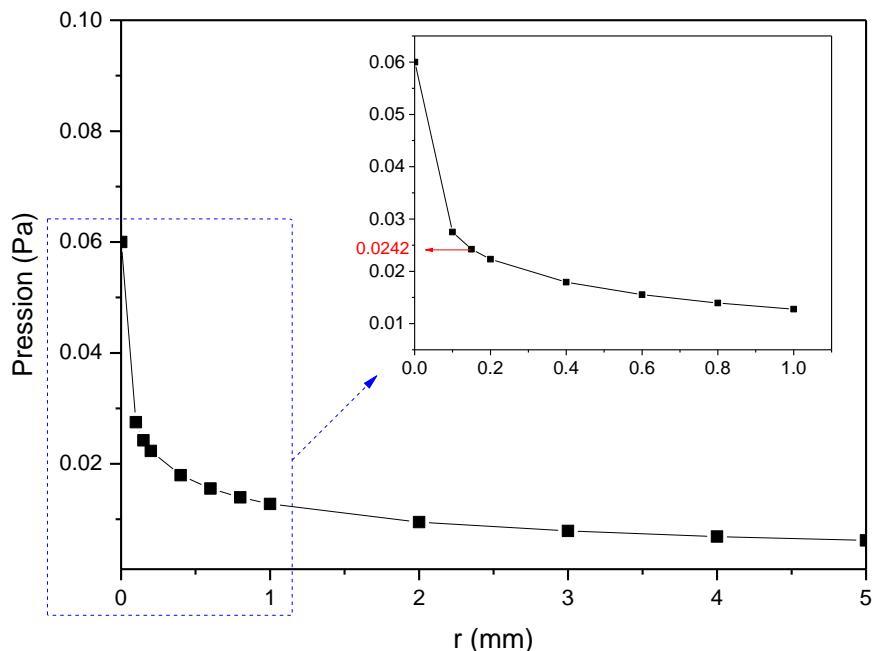


Figure 20 : Amplitude maximale de  $P$  en fonction de la distance radiale  $r$ .

D'après la Figure 20, on obtient les valeurs de la pression de l'onde acoustique pour différentes valeurs de  $r$ . On remarque que cette pression décroît lorsque la distance radiale augmente.

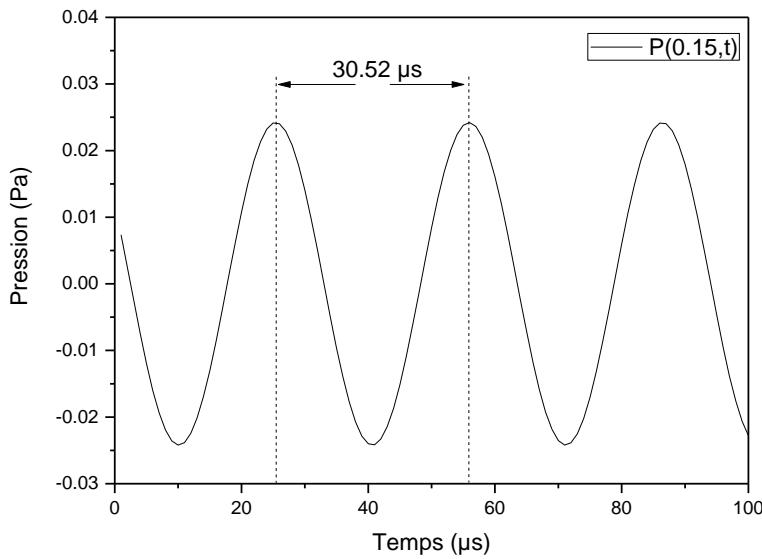


Figure 21 : Pression de l'onde acoustique pour une distance de 0,15 mm de l'axe du faisceau laser.

La Figure 21 représente la pression de l'onde acoustique pour une distance radiale fixée ( $r = 0,15$  mm) où se situe la force interne de la fourche du QTF. On observe que la période entre deux oscillations est  $30,52 \mu\text{s}$ , correspondant à la période de résonance du QTF ( $T = 1/f = 1/32768 = 30,52 \mu\text{s}$ ) : la pression de l'onde acoustique générée est bien modulée à la fréquence du QTF, causant ainsi la vibration des fourches après interaction. On peut également déduire la valeur maximale de la pression appliquée sur les fourches du QTF qui atteint environ 24,2 mPa. Cette valeur de pression va servir ensuite pour calculer le déplacement des fourches du QTF.

### 3.2.6.2 Modélisation du déplacement des fourches du QTF

Cette étude a été réalisée en utilisant le logiciel Comsol (Femlab 3.5), et plus précisément les modules : pressure acoustics et piezo solid. Le module pressure acoustique permet de modéliser une source acoustique ainsi que la propagation du son dans un milieu (fluide ou solide). Le module piezo solid permet d'étudier le champ électrique, les contraintes et les déformations dans matériau piézo-électrique.

Les paramètres mécaniques du quartz sont présents dans la bibliothèque des matériaux de Comsol. Il faut bien veiller à orienter le composant convenablement pour avoir les constantes dans les directions cristallographiques correctes. La Figure 22 présente un module de détection QEPAS modélisé dans Comsol, dans laquelle la sphère représente la cellule de gaz et la source acoustique est modélisée par la pression acoustique générée par absorption du faisceau laser par les espèces gazeuses

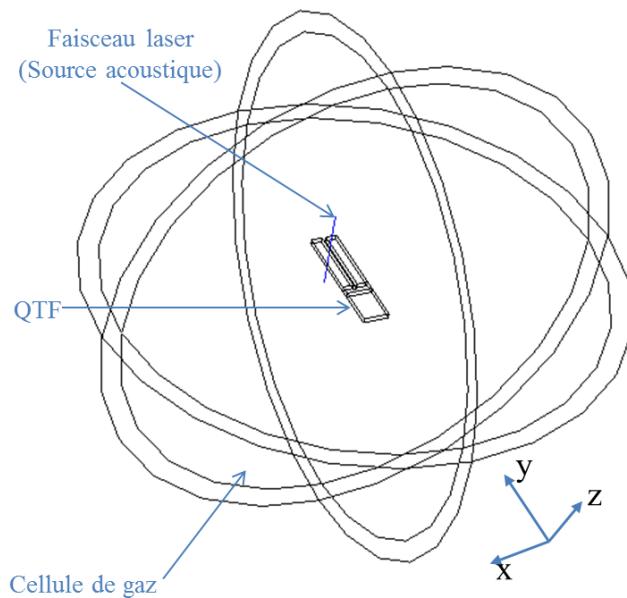


Figure 22 : Module de détection de QEPAS modélisé dans Comsol.

Les fourches du QTF se déforment lorsque la pression de l'onde acoustique s'applique sur leurs faces internes. La fréquence de cette vibration est liée aux dimensions des fourches du QTF, tandis que le déplacement des fourches, que désigne l'amplitude de la réponse fréquentielle, est lié à la valeur de la pression appliquée. La réponse fréquentielle est obtenue en faisant varier la fréquence de la pression d'excitation du QTF.

La Figure 23 et la Figure 24 montrent le déplacement des fourches du QTF (en échelle 3D) et la réponse fréquentielle du QTF, respectivement.

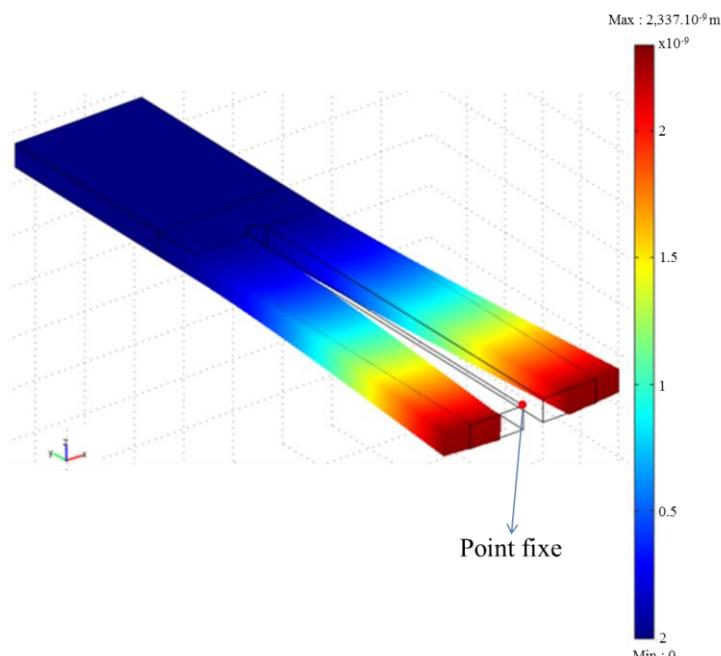


Figure 23 : Déplacement des fourches du QTF.

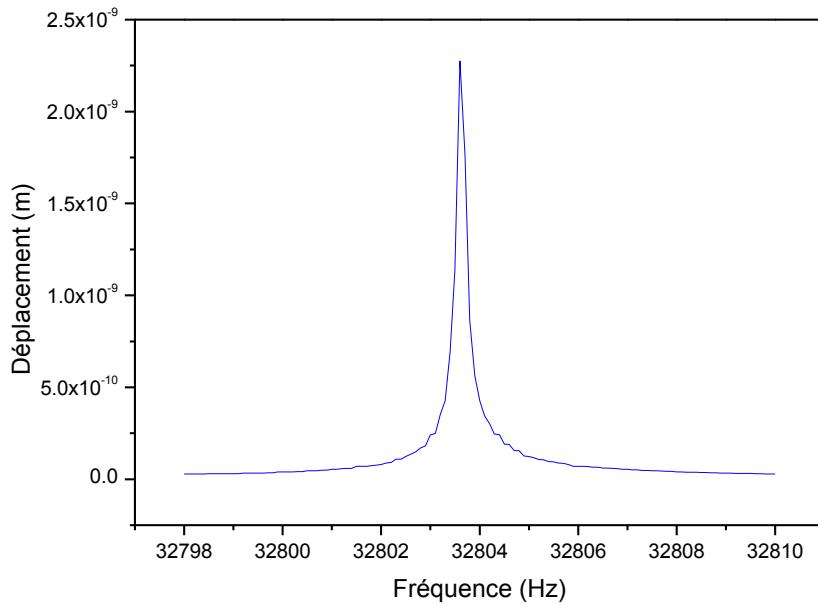


Figure 24 : Amplitude de déplacement d'un point fixe sur la fourche du QTF en fonction de la fréquence d'excitation.

La Figure 24 est obtenue en traçant le déplacement d'un point fixe sur la fourche du QTF (indiqué sur la Figure 23) en fonction de la fréquence d'excitation. On remarque le déplacement maximal des fourches du QTF, de l'ordre de quelques nanomètres, se trouve à la fréquence de résonance du QTF (32803,6 Hz). La valeur de la fréquence de résonance obtenue lors de la simulation est très proche à celle obtenue expérimentalement (32761 Hz) avec un écart de 0,13%.

Le déplacement des fourches du QTF permet également d'estimer le courant théorique généré par le QTF, donné par [22] :

$$\frac{I}{x_L} = 3,42 \cdot f \cdot \left( \frac{tw}{y} \right) \quad (15)$$

Avec :  $I/x_L$  : courant généré par unité de déplacement (A/m).

$x_L$  : amplitude déplacement des fourches du QTF (m).

$f$  : fréquence de résonance du QTF.

$t, w, y$  : épaisseur, largeur et longueur de la fourche du QTF, respectivement (m).

Pour la valeur de déplacement des fourches du QTF obtenue précédemment ( $2,337 \cdot 10^{-9}$  m) et la dimension du QTF donnée dans la Figure 12, on peut donc finalement déduire le courant généré par le QTF de l'ordre d'une dizaine de nano Ampère lorsqu'un faisceau laser

de puissance 25 mW est absorbé par une raie d'absorption de méthane centrée à 4246,46 cm<sup>-1</sup> et de coefficient d'absorption effectif 12,3 m<sup>-1</sup>.

D'après l'équation (15), on remarque que le courant généré par le QTF est proportionnel au déplacement des fourches du QTF. Comme ce dernier dépend de l'amplitude de la pression de l'onde acoustique appliquée sur les fourches, le courant généré dépend finalement de trois paramètres :

- Le coefficient d'absorption effectif de la raie de gaz à détecter.
- La nature de l'espèce gazeuse qui peut modifier la vitesse de propagation de l'onde acoustique dans le milieu.
- La puissance du laser.

## 4. Système spectrophone

Dans la technique QEPAS, le système spectrophone est un élément principal de la cellule de détection. Il est constitué d'un QTF associé avec un micro-résonateur (mR) constitué d'un tube cylindrique dans lequel on exploite la propriété de résonance longitudinale de l'onde acoustique générée dans la cellule. Le mR joue un rôle important dans la génération du signal. Dans certaines conditions, faible pression du gaz ou dimension non-optimisée, le mR agit simplement comme un confinement, permettant de concentrer l'onde acoustique générée entre les deux fourches du QTF. Cependant, lorsque la dimension du mR est optimisée, l'amplitude du signal QEPAS est sensiblement augmentée, améliorant la performance du système. Il existe généralement deux configurations du spectrophone, nommées « on-beam » et « off-beam ».

### 4.1 On-beam QEPAS

La configuration nommée « on-beam » QEPAS, utilisée dans la plupart des capteurs de QEPAS a été initialement proposée par Kosterev et al [1],[17]. Cette configuration est constituée de deux petits tubes placés perpendiculairement de part et d'autre du QTF (Figure 25). Il est important de souligner que le faisceau laser doit être focalisé entre les deux fourches du QTF en passant à travers les deux mRs sans les toucher afin d'éviter l'effet photo-thermique [4]. Ce dernier est en fait lié à l'élévation de température associée à l'absorption d'énergie d'un flux lumineux. Si le faisceau laser touche le QTF, l'effet photo-thermique conduira à augmenter la température du QTF. Comme nous avons expliqué précédemment, le bruit dominant d'un système QEPAS est le bruit thermique de la résistance équivalente du QTF, proportionnel à la température du QTF. Cette augmentation de température ajouterait alors du bruit sur le signal QEPAS.

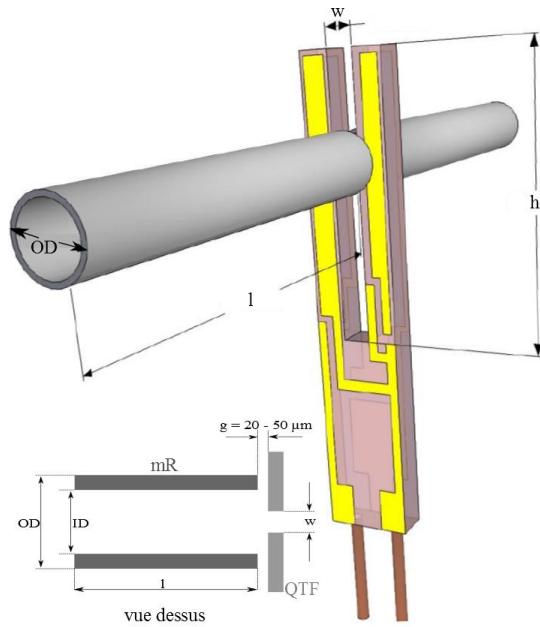


Figure 25 : Schéma d'une configuration « on-beam » QEPAS [4].

Lors de la mise en place du système spectrophone, le couplage acoustique entre le QTF et les mRs induit une modification des propriétés de résonance du QTF, à savoir la fréquence de résonance  $f_0$  et le facteur de qualité Q. La Figure 26 montre la réponse fréquentielle expérimentale d'un même QTF en présence et en l'absence des mR. Lors de la présence des mRs, nous pouvons remarquer une légère variation de la fréquence de résonance et un élargissement de la largeur de la bande passante du QTF qui entraîne une réduction du facteur de qualité. L'élargissement de la bande passante ou la diminution du facteur de qualité peut être expliqués par la perte d'énergie lors du couplage acoustique d'un QTF avec des mR. En effet, le QTF possède un grand facteur qualité avec une bande passante étroite, tandis que les mR ont un faible facteur de qualité ( $20 < Q_{mR} < 200$  [23]) avec une bande passante plus large que celle du QTF.

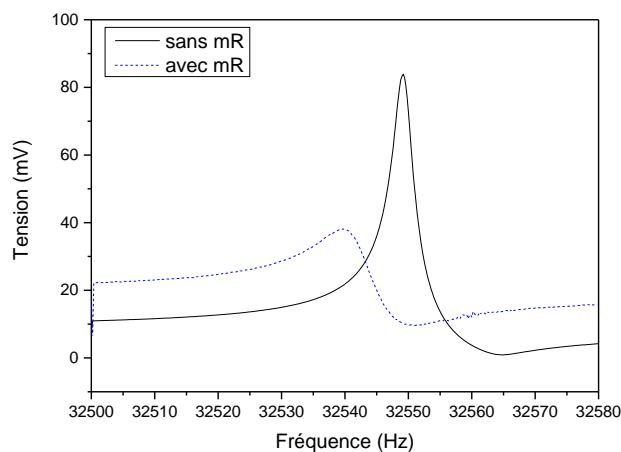


Figure 26 : Fréquence de résonance d'un QTF avec et sans mRs à pression atmosphérique.

Afin d'avoir un couplage acoustique efficace entre le QTF et les mRs, la dimension des mR doit être optimisée pour que la fréquence de résonance du mR soit égale à celle du QTF. Dans la technique QEPAS, les mR utilisés peuvent être considérés comme des résonateurs acoustiques unidimensionnels car leur diamètre intérieur (inférieur au millimètre) est beaucoup plus petit que la longueur d'onde acoustique  $\lambda_s$  (environ 10 mm) à 32 kHz. Seule l'onde acoustique longitudinale se produit dans le mR. Lorsque la dimension transverse du résonateur est beaucoup plus petite que la longueur d'onde acoustique, les ondes acoustiques excitées peuvent être décrites par un champ acoustique 1D le long du résonateur [24].

Plusieurs études ont été réalisées afin de déterminer la dimension optimale du mR.

La première étude, proposée dans [17], prend en compte uniquement la longueur du mR et est basée sur la génération d'un résonateur à demi-onde  $\lambda_s/2$  (Figure 27a). Cette approche consiste à utiliser deux tubes en silice placés des deux côtés du QTF en considérant qu'ils forment un seul tube en négligeant l'espace occupé par l'épaisseur du QTF. La longueur de chaque tube est de 2,45 mm, ce qui correspond à un quart de la longueur d'onde du son ( $\lambda_s/4$ ) dans l'air à 32,75 kHz. Cette configuration a permis d'obtenir un facteur d'amélioration de 8 à 10 pour le signal QEPAS généré. Les analyses et recherches expérimentales ultérieures [25], traitant chaque mR individuellement comme un tube ouvert aux deux extrémités, ont montré que le signal QEPAS serait plus élevé si la longueur de chaque tube atteint  $\lambda_s/2$  (Figure 27b). Ceci démontre que l'espace entre les tubes est suffisamment grand pour les rendre quasi-indépendants. Des études plus détaillées indiquent que la longueur optimale est située entre  $\lambda_s/4$  et  $\lambda_s/2$  (Figure 27c) à cause de l'interaction des tubes et du couplage acoustique avec le QTF [26]. La longueur du mR dans les trois cas précédents est présentée dans la Figure 27.

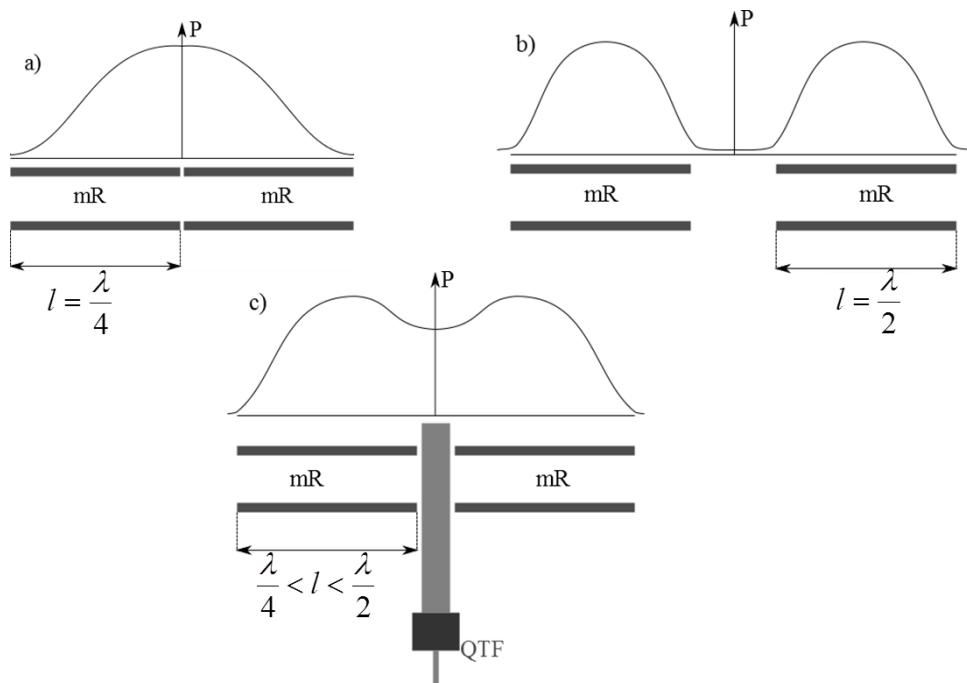


Figure 27 : Différentes longueurs des micro-résonateurs. P représente la pression de l'onde acoustique.

La position du mR par rapport aux fourches du QTF est également un paramètre à contrôler afin d'obtenir un meilleur signal QEPAS. Les résultats expérimentaux ont prouvé que le signal QEPAS est maximum lorsque le faisceau se trouve à 0,7 mm au-dessous de l'extrémité des fourches du QTF [1]. Comme le faisceau laser passe à travers le mR, le centre du mR doit être à cette position. Récemment, Patimisco et al. [4] ont proposé un modèle théorique simple pour la détermination de la position du faisceau laser qui maximise le signal QEPAS. Cette étude consiste à estimer la quantité de mouvement totale de la force de pression agissant sur les fourches du QTF. Les principales hypothèses sont les suivantes:

- La source acoustique est considérée comme une source ponctuelle, centrée sur l'axe des y, comme représenté sur la Figure 28 et créant des ondes sonores de forme sphérique.
- L'intensité de l'onde de pression diminue lorsque la distance radiale augmente, et est supposée constante le long de l'épaisseur de chaque fourche. Dans cette approximation, seules les lignes de force dans le plan (X,Y) sont considérées.
- Le couplage acoustique entre deux fourches peut être négligé.

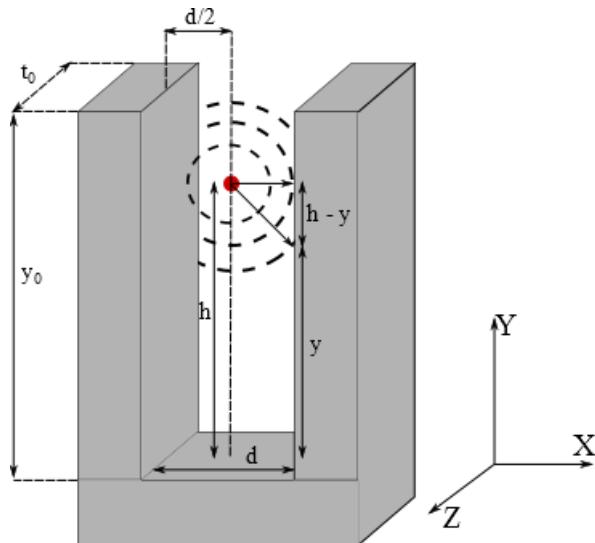


Figure 28 : Modèle du QTF avec les dimensions utilisées pour le calcul de la position du faisceau laser. L'origine de l'axe X est centrée entre les deux fourches.

En supposant que le faisceau laser focalisé est à égale distance des deux fourches, la quantité de mouvement totale  $M_{tot}$  peut être exprimée par la relation suivante :

$$M_{tot} = 2 \int_0^L \frac{P_0 t_0 dz}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (h-y)^2}} \cdot \frac{\frac{d}{2}}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (h-y)^2}} z \quad (16)$$

Où :  $P_0$  : intensité initiale de la pression de l'onde acoustique.

$d$  : distance entre les deux fourches du QTF.

$t_0$  : épaisseur du QTF.

$$\frac{P_0 t_0 dz}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (h-z)^2}} : \text{pression acoustique sur l'élément de surface } t_0 dz.$$

$$r = \sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (h-z)^2} : \text{distance radiale de la source de pression à la fourche du QTF.}$$

$$\frac{\frac{d}{2}}{\sqrt{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + (h-z)^2}} : \text{sinus de l'angle formé par le vecteur de force agissant sur la fourche}$$

du QTF.

Après intégration, la quantité de mouvement  $M_{tot}$  en fonction de  $h$  est:

$$M_{tot} = C \cdot \left\{ \frac{1}{4} \ln \left[ \frac{d^2 + 4(h - y_0)^2}{d^2 + 4h^2} \right] + \frac{h}{d} \left[ \tan^{-1} \left( \frac{2h}{d} \right) - \tan^{-1} \left( \frac{2(h - y_0)}{d} \right) \right] \right\} \quad (17)$$

Où  $y_0$  est la longueur de la fourche du QTF et  $C$  une constante liée à l'amplitude de la pression de l'onde acoustique  $P_0$ .

La Figure 29 présente l'allure de  $M_{tot}$  pour un QTF dont la longueur des fourches et l'écart entre elles sont respectivement de 4,0 mm et 0,3 mm :

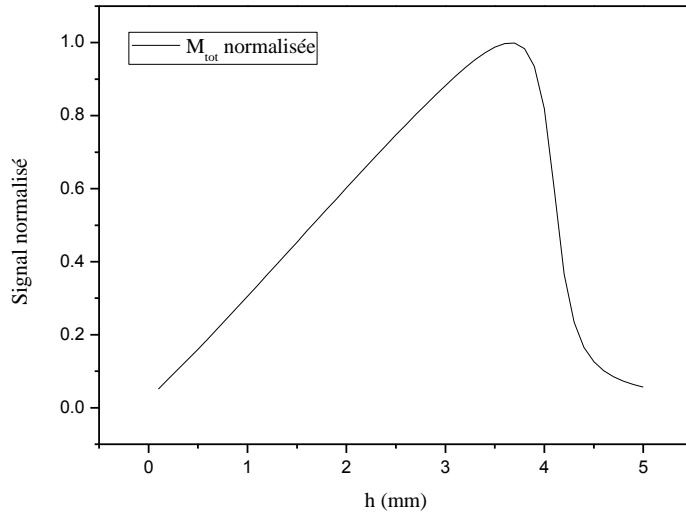


Figure 29 :  $M_{tot}$  en fonction de la position  $h$  du faisceau laser.

Un bon accord entre le tracé de  $M_{tot}$  et les données expérimentales obtenues lors de la mesure de  $H_2O$  [4] permet de valider ce modèle théorique. Une position optimale du faisceau laser a été trouvée à  $\sim 3,5$  mm. On peut observer que la quantité de mouvement  $M_{tot}$  dépend non seulement de la longueur  $y_0$  de la fourche du QTF mais aussi de l'écart  $d$  entre les deux fourches. Ce modèle permet donc de prédire la position optimale du faisceau laser pour n'importe quelle dimension de QTF.

Dong et al. [23] ont rapporté une évaluation expérimentale détaillée de la performance de la détection QEPAS en fonction des paramètres géométriques du mR (diamètres et longueur des tubes) et tirent des conclusions en ce qui concerne la configuration optimale des mR selon les spécificités de l'application, la pression de travail et le couplage acoustique. Par un choix sélectif de leur taille, la résonance acoustique générée dans les mRs peut améliorer sensiblement les performances du capteur. Les auteurs ont montré que l'espace entre les mRs et le QTF était également un paramètre sensible pour une meilleure excitation du signal QEPAS. Un faible écart ( $10 - 50 \mu\text{m}$ ) peut confiner plus efficacement l'énergie acoustique dans le QTF. Le résultat expérimental a montré que le rapport signal sur bruit (SNR) peut être amélioré par exemple de 27% lorsque l'écart est réduit de  $50 \mu\text{m}$  à  $30 \mu\text{m}$ . Par ailleurs, le couplage acoustique disparait et les mRs n'ont plus d'effet sur le signal lorsque l'écart dépasse  $100 \mu\text{m}$ .

H. Yi et al [24] ont développé récemment un modèle théorique qui permet de calculer analytiquement la longueur optimale du mR dans un cas réaliste, c.-à-d. lorsque le mR est considéré ouvert d'un côté et partiellement fermé par le QTF de l'autre côté (Figure 25). La longueur optimale du mR, en tenant en compte de son diamètre interne, de la vitesse du son et de l'impédance acoustique du mR, est donnée par la relation suivante :

$$l_{opt} = \frac{v}{2f_0} - \frac{2\pi R^2}{d(1 + \frac{d}{ID})^{1.19} + \frac{4\pi Rg}{OD - ID}} - 0.6R \quad (18)$$

Où  $d$  est un paramètre intermédiaire qui est donné par :

$$d = 2 \left\{ \frac{1}{\pi} \left[ 2R^2 \arcsin\left(\frac{w}{2R}\right) + w(R^2 - \frac{w^2}{4}) \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Avec :  $v$  : vitesse du son propagé dans le mR (m/s)

$f_0$  : fréquence de résonance du QTF (Hz)

$R$  : rayon interne du mR (m)

$ID$  : diamètre interne du mR (m)

$OD$  : diamètre externe du mR (m)

g : distance entre le mR et le QTF (m)

w : distance entre deux fourches du QTF ( $w = 0,3 \cdot 10^{-3}$  m)

Une évaluation du signal QEPAS en fonction de la géométrie du mR pour la détection de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) à  $7161,41\text{ cm}^{-1}$  a permis de valider le modèle théorique proposé précédemment [24]. Les conditions expérimentales étant fixées pour une vitesse du son à 343 m/s et l'écart entre le mR et le QTF est à  $20\text{ }\mu\text{m}$ . Un facteur d'amélioration de 32,2 sur l'amplitude du signal, correspondant à une concentration minimale détectée de 150 pptv de  $H_2O$ , a été obtenu pour un mR ayant une longueur de 4,7 mm, un diamètre intérieur de 0,4 mm et un diamètre extérieur de 0,7 mm Pour ces dimensions de mR, une longueur optimale théorique est calculée à 4,86 mm. La valeur théorique est donc très proche de l'expérimentale avec un écart de l'ordre de 3%.

Pour des conditions expérimentales spécifiques, la longueur du mR peut donc toujours être optimisée en fonction de la géométrie du mR suivant l'équation (18). Cependant, le facteur d'amélioration obtenu n'est pas le même pour différents mR optimisés et la meilleure valeur est bien souvent trouvé de manière expérimentale. En effet, pour une même épaisseur de mR, plus le diamètre interne est petit, plus la longueur optimale du mR est longue, tandis qu'à un diamètre interne plus grand correspondra une longueur plus courte. La première configuration, compte tenu des contraintes géométriques, est difficile à mettre en place mais elle donne un meilleur facteur d'amélioration grâce à un fort facteur de qualité du système spectrophone. Lorsque le diamètre interne du mR est grand, l'écart entre les deux mR devient moins critique et le système se rapproche de la configuration du résonateur à demi-onde présentée précédemment. Cette configuration présente l'avantage de faciliter l'alignement optique, mais le spectrophone est plus sensible au bruit acoustique de l'environnement à cause d'un faible facteur de qualité comme le montrent des mesures expérimentales [24].

## 4.2 Off-beam QEPAS

La configuration « on-beam » QEPAS donne un meilleur facteur d'amélioration mais elle présente néanmoins certains inconvénients, tels que :

- Il n'est pas possible d'obtenir une condition parfaite de résonance.
- L'écart entre deux fourches du QTF est très petit ( $\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ ), ce qui limite le diamètre interne du mR et donc la taille du faisceau laser qui passe à travers les mRs.

Afin de s'affranchir de ces difficultés, une configuration alternative nommée « off-beam » QEPAS a été proposée par K. Liu et al [27]. Cette configuration est constituée d'un seul mR placé à côté du QTF. La longueur du mR détermine le premier mode longitudinal de l'onde acoustique à la fréquence de résonance du QTF. Pour ce mode, le ventre de l'onde acoustique résonante est au centre du mR. Par conséquent, une petite fente est réalisée au milieu du mR et le QTF est placé très proche de cette fente afin de détecter l'onde acoustique générée dans le mR. Une présentation de cette configuration est montrée dans la Figure 30:

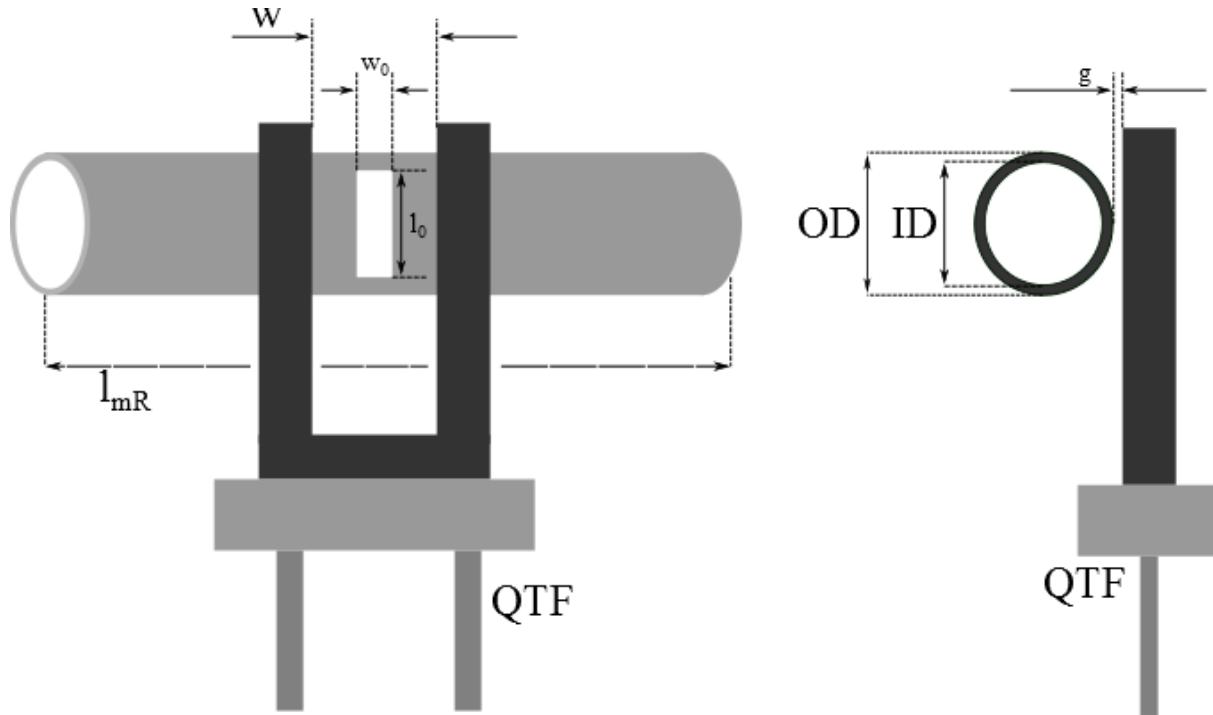


Figure 30 : Schéma d'une configuration « off-beam » QEPAS

Dans la configuration « off-beam » QEPAS, nombre de paramètres tels que la dimension du mR, la position et la distance entre le mR et le QTF, ainsi que la dimension de la fente doivent être soigneusement choisis pour que le couplage acoustique soit optimal. Un maximum du signal « off-beam » QEPAS a été obtenu lorsque la fente du mR est placée  $\sim 0,7\text{-}1,0$  mm du haut de la fourche du QTF, comme observé dans le cas de la configuration « on-beam » QEPAS [27]. K. Liu et al ont montré qu'un écart  $\sim 10\text{-}20 \mu\text{m}$  était une distance optimale entre le mR et le QTF pour maximiser le couplage acoustique [27], [28]. Une distance plus grande diminuera le couplage acoustique tandis qu'une distance plus courte va amortir les vibrations du QTF à cause de la viscosité de l'air. La longueur du mR doit également être optimisée, elle est donnée par [29] :

$$l_{opt} = \frac{v}{f_0} - \frac{v}{\pi f_0} \arctan\left(\frac{4\pi^2 R^2}{\sigma_s} \cdot \frac{f_0}{v}\right) - 1.2R \quad (20)$$

Où  $\sigma_s$  est la conductivité acoustique de la fente du mR, telle que :

$$\sigma_s = \frac{w_0 \cdot ID \cdot \arcsin\left(\frac{l_0}{ID}\right)}{\frac{OD - ID}{2} + 1.2 \left[ \frac{w_0 \cdot ID \cdot \arcsin\left(\frac{l_0}{ID}\right)}{\pi} \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (21)$$

Avec :  $v$  : vitesse du son propagé dans le mR (m/s)

$f_0$  : fréquence de résonance du QTF (Hz)

R : rayon interne du mR (m)

ID : diamètre interne du mR (m)

OD : diamètre externe du mR (m)

$l_0$  : longueur de la fente au milieu du mR (m)

$w_0$  : largeur de la fente au milieu du mR (m)

Nous pouvons remarquer que la longueur optimale du mR est fonction de la fréquence de résonance du QTF, de la vitesse du son dans le mR, du diamètre interne du mR et de la conductivité acoustique de la fente située au milieu du mR. Cette dernière dépend fortement des dimensions de la fente. Donc, il est nécessaire d'optimiser la taille de la fente pour avoir un couplage efficace du signal acoustique du mR au QTF via cette fente. Une petite taille de fente limite le couplage de l'énergie acoustique, tandis qu'une grande taille disperse l'énergie du son de sortie. K. Liu et al. ont déterminé expérimentalement une largeur de fente optimale de  $\sim 0,15$  mm pour une longueur de  $\sim 0,4$  mm, pour un mR de diamètre extérieur de 0,7 mm, de diamètre interne de 0,45 mm et de longueur 8 mm [27]. Pour les mêmes paramètres de mR, le modèle théorique donne une longueur optimale à 8,02 mm, ce qui est très proche de la valeur expérimentale. Pour ces conditions optimales, un signal photoacoustique  $\sim 18,7$  fois plus élevé que celui correspondant à un système de QEPAS utilisant seulement un QTF (sans mR) a été obtenu lors de la détection de H<sub>2</sub>O à 7161,41 cm<sup>-1</sup> [27].

De la comparaison entre la performance de la configuration « on-beam » et « off-beam », on peut déduire que le facteur d'amélioration donné par la dernière configuration n'est que 1.7 fois inférieur à celle de première. Cependant, la configuration « off-beam » permet une plus grande flexibilité dans le choix des dimensions du QTF et est technologiquement plus facile à assembler et à aligner. Nous pouvons également travailler avec un faisceau laser de faible qualité car le faisceau laser ne passe pas à travers l'écart de l'ordre de 300  $\mu$ m entre les deux fourches du QTF. Une LED UV faible coût a récemment été utilisée comme source de lumière dans une configuration off-beam QEPAS pour la détection d'ozone et une limite de détection de 1,27 ppmv a été obtenue [30].

H. Yi et al [31] ont récemment introduit dans la configuration « off-beam » un nouveau mR de la forme d'une lettre T, nommé « T-mR ». Le « T-mR » utilisé (Figure 31a) est constitué d'un long tube principal de longueur  $l$  (diamètre interne D) et un court tube de longueur  $l_1$  (diamètre interne  $D_1$ ), coupé perpendiculairement au milieu du tube principal. Le QTF est placé à l'extrémité du tube de branchement afin de détecter le signal PA excité à l'intérieur du tube principal, comme la présentée dans la Figure 31b :

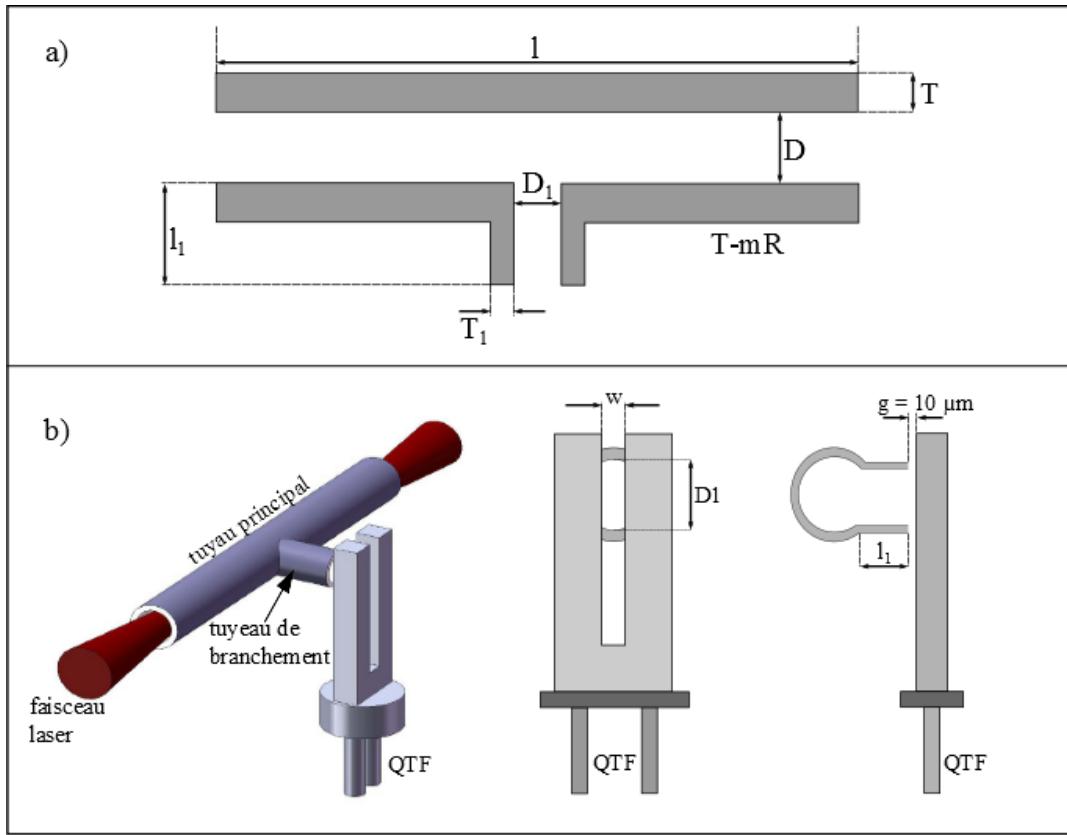


Figure 31 : Schéma du spectrophone utilisé d'un T-mR. a) profil de section transversal le long de l'axe du tube principal de T-mR. b) différentes vues du spectrophone utilisé d'un T-mR.

La longueur optimale de tube principal du T-mR permettant de maximiser le couplage acoustique est donnée par [31] :

$$l_{opt} = \frac{\nu}{\pi f_0} \arctan \left\{ 2\pi R^2 \left[ \frac{\frac{2\pi f}{\nu\alpha} - \frac{1}{\pi R_1^2} \tan(\frac{2\pi f L_1}{\nu})}{1 + \frac{2\pi f}{\pi R_1^2 \nu \alpha} \tan(\frac{2\pi f L_1}{\nu})} \right] \right\} - 1.7R \quad (22)$$

Où  $\alpha$  est la conductivité acoustique totale du tube de branchement qui est partiellement masquée par le QTF :

$$\alpha = d \left( 1 + \frac{d}{D_1} \right)^{1.19} + \pi D_1 \frac{g}{T_1} \quad (23)$$

Où  $d$  est un paramètre intermédiaire qui est donné par :

$$d = 2 \left\{ \frac{1}{\pi} \left[ 2R_1^2 \arcsin\left(\frac{w}{2R_1}\right) + w \left( \frac{R_1^2 - w^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (24)$$

Avec :  $\nu$  : vitesse du son propagé dans le T-mR (m/s)

$f_0$  : fréquence de résonance du QTF (Hz)

$g$  : distance entre le mR et le QTF (m)

$w$  : distance entre deux fourches du QTF ( $w = 0,3 \cdot 10^{-3}$  m)

$R, R_1$  : rayon interne du tube principal et du tube de branchement (m)

$D, D_1$  : diamètre interne du tube principal et du tube de branchement (m)

$T, T_1$  : épaisseur du tube principal et du tube de branchement (m)

L'épaisseur de paroi  $T, T_1$  du T-mR peut être estimée approximativement par [31] :

$$T \approx \left( \frac{6}{\pi} - R^2 \right)^{\frac{1}{2}} - R \quad (25)$$

$$T_1 \approx \left( \frac{1.5}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} - R_1$$

Lors de design du T-mR,  $D_1$  est généralement limité par l'écart entre les deux fourches du QTF ( $w = 0,3$  mm) et  $l_1$  est pris la plus court possible pour éviter les pertes d'énergie d'onde sonore générée dans le tube principal. Le choix de  $D$  se fait en fonction de la taille du spot laser focalisé que l'on cherche à obtenir. Avec une telle prédétermination de ces 3 paramètres, on pourrait déterminer la longueur optimale théorique du T-mR en utilisant les équations (22)-(25).

La performance d'un système QEPAS utilisant un T-mR a été évaluée pour la détection de la vapeur d'eau ( $H_2O$ ) à  $7161,41 \text{ cm}^{-1}$  [31]. Les paramètres du T-mR employés sont rapportés dans le Tableau 3 :

Vitesse du son (m/s)	Ecart T-mR et QTF ( $\mu\text{m}$ )	Paramètres du tube de branchement (mm)		Paramètres du tube principal (mm)		
		$D_1$	$l_1$	$D$	$l_{\text{théo}}$	$l_{\text{exp}}$
347	10	0,5	0,66	0,5	7,47	7,35

Tableau 3 : Paramètres du T-mR utilisé.

On peut observer que la longueur optimale théorique (7,47 mm) est très proche de l'expérimentale (7,35) avec un écart de l'ordre de 1.6%. Pour ces paramètres optimaux, un facteur d'amélioration de 29,5 sur l'amplitude du signal, correspondant à une concentration minimale détectée de 165 pptv de  $H_2O$ , a été obtenu.

On a présenté dans cette partie les différentes configurations du spectrophone habituellement utilisées dans un système QEPAS. On peut remarquer que la sensibilité de mesure du système est fortement améliorée lorsque la dimension du mR est optimisée. Le Tableau 4 montre une comparaison du facteur d'amélioration apportée par ces différentes configurations de spectrophone pour la détection de la vapeur d'eau :

Configuration du spectrophone	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Puissance du laser (mW)	Facteur d'amélioration
On-beam	7161,41	8	32,2 [24]
Off-beam			18,7 [27]
T-mR			29,5 [31]

Tableau 4 : Comparaison du facteur d'amélioration des différentes configurations du spectrophone.

La configuration « on-beam » offre un meilleur facteur d'amélioration mais elle présente néanmoins une certaine difficulté de mise en place, liée aux contraintes géométriques du mR. Si la configuration « off-beam » donne un faible facteur d'amélioration, elle présente cependant l'avantage de faciliter l'assemblage et l'alignement du système spectrophone. L'utilisation d'un T-mR dans une configuration « off-beam » permet alors d'obtenir un facteur d'amélioration comparable à celui de la configuration « on-beam » tout en gardant les mêmes avantages apportés par la configuration « off-beam ».

## 5. Revue des molécules détectées par QEPAS

Les nombreuses molécules gazeuses détectées en utilisant la technique QEPAS listées dans le Tableau 5 sont récemment données par Patimisco et al [4]. Chaque molécule gazeuse est reportée avec la région spectrale de travail, la pression, la puissance optique du laser à l'entrée de la cellule de détection, le type de configuration du système spectrophone et la performance du capteur en termes de concentration équivalente de bruit (NEC) et de coefficient d'absorption normalisée par le signal équivalent au bruit (NNEA).

La limite de détection minimum peut être quantifiée par la concentration équivalente de bruit, correspondant en fait à la concentration de gaz donnant un signal égal au bruit. Cette convention NEC permet de comparer les différents systèmes de capteurs de gaz sans se référer à un gaz spécifique. Cependant, pour de nombreux systèmes de détection le bruit blanc domine et le rapport le signal sur bruit SNR dépend également de la largeur de bande de détection  $\Delta f$  car le SNR est proportionnel à  $\Delta f^{1/2}$ . De plus, il est aussi important de prendre en compte la valeur du temps d'intégration  $t$  utilisé pour obtenir un certain niveau de bruit. La communauté a donc introduit une nouvelle convention nommé le coefficient d'absorption équivalent au bruit (Normalized Noise Equivalent Absorption coefficient) [17] calculé en cm<sup>-1</sup>W/Hz<sup>-1/2</sup>. Ce coefficient NNEA est donné par :

$$NNEA = \frac{\alpha_{LD} \cdot P}{\sqrt{\Delta f}} \quad (26)$$

Avec :  $\alpha_{LD}$  : coefficient d'absorption correspondant à la limite de détection (cm<sup>-1</sup>)

P : puissance optique du laser (W) déposée entre les branches du QTF

$\Delta f$  : largeur de la bande de détection dépendante du temps d'intégration (Hz)

Molécule	Fréquence cm <sup>-1</sup>	Pression Torr	NNEA cm <sup>-1</sup> W/Hz <sup>-1/2</sup>	Limite détection ppmv	Puissance mW	QEPAS système	TI s	Ref.
NH <sub>3</sub> (air expiré)	6528,76	90	8x10 <sup>-9</sup>	5	7	On beam	1	[32]
CO <sub>2</sub> (air expiré)	6514,25	90	10x10 <sup>-9</sup>	890	5,2	On beam	1	[32]
H <sub>2</sub> O (air expiré)	6541,29	90	8x10 <sup>-9</sup>	580	5,2	On beam	1	[32]
NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> )	6528,76	60	7,2x10 <sup>-9</sup>	0,65	38	On beam	1	[33]
H <sub>2</sub> CO (air)	2832,48	200	2,2x10 <sup>-8</sup>	0,55	3,4	On beam	1	[34]
N <sub>2</sub> O (air+5,6% SF <sub>6</sub> )	2195,63	50	1,5x10 <sup>-8</sup>	0,007	19	On beam	1	[35]
CO (N <sub>2</sub> )	2196,66	50	5,3x10 <sup>-7</sup>	0,5	13	On beam	1	[35]
CO (propylène)	2196,66	50	7,4x10 <sup>-8</sup>	0,14	6,5	On beam	1	[36]
CO <sub>2</sub> (air+1,2% H <sub>2</sub> O)	4991,26	50	1,4x10 <sup>-8</sup>	18	4,4	On beam	1	[37]
HCN (air+50% RH)	6539,11	60	4,6x10 <sup>-9</sup>	0,155	50	On beam	1	[38]
CO <sub>2</sub> (air+1,5% H <sub>2</sub> O)	4991,26	50	1,4x10 <sup>-8</sup>	18	4,4	On beam	1	[39]
NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> )	4986,99	50	8,9x10 <sup>-9</sup>	3	3,9	On beam	1	[39]
H <sub>2</sub> O (N <sub>2</sub> )	7306,75	60	1,9x10 <sup>-9</sup>	0,09	9,5	On beam	1	[40]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	6529,17	75	2,5x10 <sup>-9</sup>	0,06	40	On beam	1	[40]
CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	6057,09	950	2,9x10 <sup>-8</sup>	2,1	14	On beam	1	[41]
H <sub>2</sub> CO (N <sub>2</sub> +75% RH)	2804,90	75	8,7x10 <sup>-9</sup>	0,12	7,2	On beam	1	[40]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (N <sub>2</sub> )	1934,2	770	2,2x10 <sup>-7</sup>	90	10	On beam	1	[40]
C <sub>2</sub> HF <sub>5</sub> (Fréon125)	1208,62	770	7,9x10 <sup>-9</sup>	0,009	6,6	On beam	1	[42]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	6177,07	770	/	4	15	On beam	0,7	[25]
H <sub>2</sub> O (N <sub>2</sub> )	7165,82	770	1,68x10 <sup>-8</sup>	9,27	8	On beam	1	[18]
NO (N <sub>2</sub> humide)	1900,08	250	7,5x10 <sup>-9</sup>	0,005	100	On beam	1	[43]
NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> )	6528,76	575	3,3x10 <sup>-9</sup>	0,06	25	On beam	10	[26]
H <sub>2</sub> S (N <sub>2</sub> )	6357,63	780	5,6x10 <sup>-9</sup>	5	45	On beam	1	[44]
CO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	6321,20	770	4,0x10 <sup>-9</sup>	123	38	On beam	1	[44]
CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> +1,2% H <sub>2</sub> O)	6057,09	770	3,7x10 <sup>-9</sup>	0,24	16	On beam	1	[44]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	6529,17	770	3,3x10 <sup>-9</sup>	0,085	37	On beam	1	[23]

(N <sub>2</sub> )								
NH <sub>3</sub> (air humidifié)	967,35	130	/	0,006	24	On beam	1	[45]
CO <sub>2</sub> (air humidifié)	6361,25	150	8,2x10 <sup>-9</sup>	40	45	On beam	1	[45]
NH <sub>3</sub> (N <sub>2</sub> +2.3% H <sub>2</sub> O)	6528,76	50	9,1x10 <sup>-9</sup>	1,27	50	On beam	1	[46]
CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> +2.3% H <sub>2</sub> O)	6057,1	200	2,45x10 <sup>-8</sup>	3,2	16	On beam	1	[46]
CO (N <sub>2</sub> +2.2% H <sub>2</sub> O)	2176,28	100	1,48x10 <sup>-8</sup>	0,002	71	On beam	1	[47]
CO (N <sub>2</sub> +2.6% H <sub>2</sub> O)	2169,2	760	1,61x10 <sup>-8</sup>	0,0015	400	On beam	1	[48]
N <sub>2</sub> O (N <sub>2</sub> +2.6% H <sub>2</sub> O)	2169,6	100	2,91x10 <sup>-9</sup>	0,023	400	On beam	1	[48]
CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	4245,84	770	/	1	1,2	On beam	0,1	[49]
CH <sub>4</sub> (N <sub>2</sub> )	2958,23	770	4,06x10 <sup>-9</sup>	0,1	1	On beam	12	[50]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	6523,88	720	4,1x10 <sup>-9</sup>	0,03	57	On beam	1	[51]
HCl (N <sub>2</sub> )	5739,26	760	5,2x10 <sup>-8</sup>	0,7	15	On beam	1	[52]
SO <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> +2.4% H <sub>2</sub> O)	1380,94	100	1,2x10 <sup>-8</sup>	0,1	40	On beam	1	[53]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (N <sub>2</sub> )	2990,08	150	7,0x10 <sup>-7</sup>	0,1	40	On beam	3	[54]
O <sub>2</sub> (N <sub>2</sub> )	13099,3	158	4,74x10 <sup>-7</sup>	13	1228	On beam	1	[55]
H <sub>2</sub> O (air)	7161,41	760	6,2x10 <sup>-9</sup>	0,26	8	Off beam	1	[27]
O <sub>3</sub> (air)	35087,7	700	3,0x10 <sup>-8</sup>	1,27	0,8	Off beam	1	[30]
SF <sub>6</sub>	948,62	75	2,7x10 <sup>-10</sup>	5x10 <sup>-5</sup>	18	On-beam	1	[56]
CH <sub>3</sub> OH (N <sub>2</sub> )	131,05	10	2x10 <sup>-10</sup>	7	0,04	QTF modifié	4	[57]

Tableau 5 : Etat de l'art de la technique QEPAS, espèces et sensibilités obtenues.

D'après les résultats rapportés, on peut observer que le meilleur coefficient NNEA de  $2,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}\text{W/Hz}^{1/2}$  a été obtenu pour la détection de SF<sub>6</sub> [56]. Cette sensibilité remarquable du capteur est expliquée par une forte raie d'absorption de SF<sub>6</sub> et un temps de relaxation rapide. En revanche, la détection de CO mélangé dans l'azote donne le plus faible coefficient NNEA à  $5,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}\text{W/Hz}^{1/2}$  parce que son temps de relaxation est long [6]. Comme nous l'avons expliqué dans la partie 2, lorsque le temps de relaxation des molécules est comparable à la période de modulation du faisceau laser, l'efficacité de la génération de l'onde acoustique diminue et le signal photoacoustique détecté est faible. Le propylène est un catalyseur permettant de promouvoir le temps de relaxation du CO, ce qui conduit à une amélioration de coefficient NNEA d'environ un ordre de grandeur [36].

## 6. Stabilité de la mesure

Le coefficient NNEA décrit la performance du capteur sur une échelle de temps très courte. Plus la valeur de NNEA est faible, plus sensible sera le système détection. Cependant, la stabilité de la mesure dans le temps joue également un rôle très important pour assurer la reproductibilité des expériences menées. P. Werle et al [58] ont les premiers proposé d'utiliser le concept de variance d'Allan afin de caractériser la performance à long terme de leur système de détection de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ). Par la suite, cette méthode a été largement utilisée dans la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables. La variance d'Allan est un outil statistique développé par Allan [59] pour étudier la stabilité des mesures de fréquences, mais ses conclusions sont applicables à toute grandeur fluctuant dans le temps ou dans l'espace.

### 6.1 Calcul de la variance d'Allan

Soit un ensemble de  $N$  mesures successives d'une variable  $y$  en fonction du temps, présenté dans la figure ci-dessous :

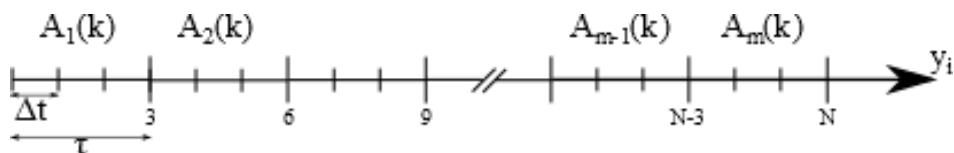


Figure 32 : Illustration des sous-ensembles utilisés pour le calcul des variances d'Allan,  $k=3$

Pour le calcul de la variance d'Allan, il faut tout d'abord diviser cet ensemble en plusieurs sous-ensembles et calculer la moyenne de chaque sous-ensemble. Ces mesures peuvent être décomposées en sous-ensembles de  $k$  éléments pour  $k$  variant de 1 à  $N/2$ . On a donc  $M=N/k$  sous-ensembles. La moyenne des éléments contenus dans chaque sous-ensemble est notée  $A_m(k)$  et donnée par :

$$A_m(k) = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k x_{(m-1)k+i} \quad (27)$$

Avec :     $m$  : le numéro de sous-ensemble

$k$  : le nombre d'élément dans chaque sous-ensemble

La variance d'Allan est basé sur une variance à deux échantillons consécutifs et donnée par :

$$\sigma_A^2 = \frac{1}{2(M-1)} \sum_{m=1}^M [A_m(k) - A_{m-1}(k)]^2 \quad (28)$$

Si chaque élément  $k$  est mesuré sur un intervalle de temps régulier  $\Delta t$ , le temps  $\tau = k * \Delta t$  est équivalent au temps moyen ou temps d'intégration. L'évolution de la variance d'Allan

avec  $k$  indique donc comment évolue la variance d'échantillons séparés par des intervalles de temps de plus en plus longs (Figure 32). Ceci permet de savoir quel est le nombre de mesures que l'on peut moyenner en augmentant le rapport signal sur bruit. De plus, d'un point de vue mathématique, la variance d'Allan a l'avantage de converger quel que soit le type de bruit, ce qui n'est pas le cas de la variance classique [60]. C'est ce qui en fait un outil de référence pour la caractérisation de la stabilité d'un système.

## 6.2 Simulation de la variance d'Allan

Une simulation réalisée avec matlab permettra d'illustrer ce point. Il faut d'abord avoir les données à analyser. Les données sont générées toutes les secondes pendant 1000 s à partir de l'équation  $y_1(t) = bbg(t) - t/1000 + 10$  (Figure 33) et  $y_2(t) = bbg(t) + 10$  (Figure 34). L'équation  $y_2(t)$  est en fait un bruit blanc Gaussien de variance égale à 0,5 et de moyenne à 10 tandis que celle d' $y_1(t)$  est la somme d' $y_2(t)$  et d'une dérive linéaire dans le temps de pente  $-1/1000$  s.

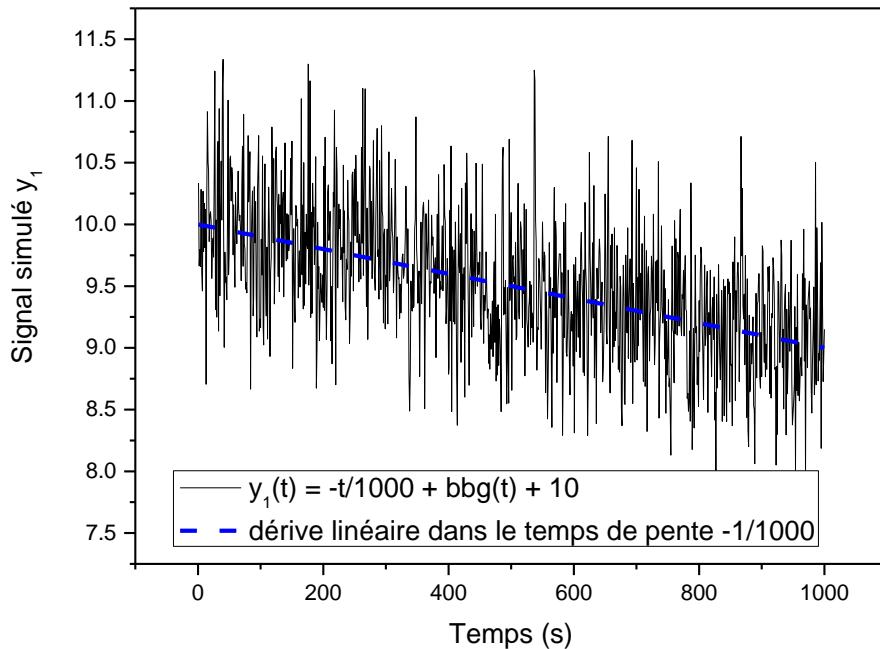


Figure 33 : Signal résultant de la somme d'un bruit blanc Gaussien (variance =0.5, moyenne = 10) et d'une dérive linéaire (pente  $-1/1000$  s).

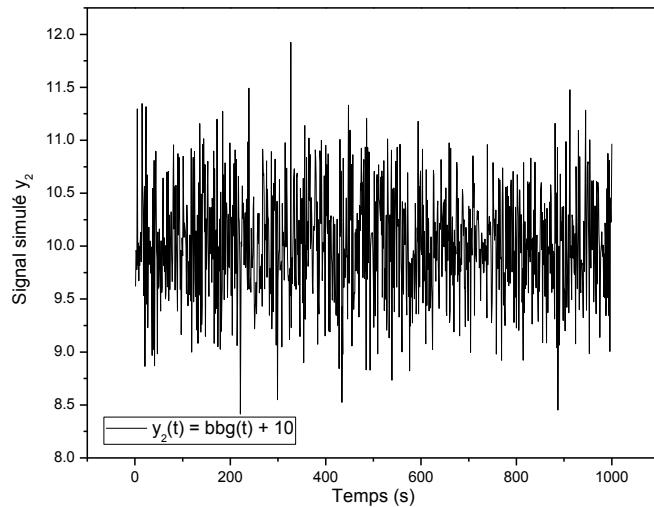


Figure 34 : Signal généré par un bruit blanc Gaussien (variance = 0.5, moyenne = 10).

Le tracé de ces variances d'Allan en fonction du nombre d'échantillons est présenté dans la Figure 35. On peut observer que la décroissance de la variance d'Allan de  $y_2$  tout au long de la mesure suit une pente  $\sim 1/\tau$ . Ceci a permis de vérifier la théorie dans le cas où il n'y a que du bruit blanc : On peut augmenter le rapport signal sur bruit de façon infinie en moyennant un nombre illimité de fois. Celle de  $y_1(t)$  décroît suivant une pente  $\sim 1/\tau$  jusqu'à environ 60 s, où domine le bruit blanc. Puis, elle repart à la hausse car la dérive devient la source de bruit dominante. Le point minimum de la variance d'Allan correspond alors à un temps d'intégration optimal qui caractérise la stabilité du système. Pour la mesure spectroscopique, les signaux de  $y_1$ ,  $y_2$  correspondent au signal mesuré de la concentration gazeuse, le calcul de la variance d'Allan permet donc de prévoir la limite de détection du capteur.

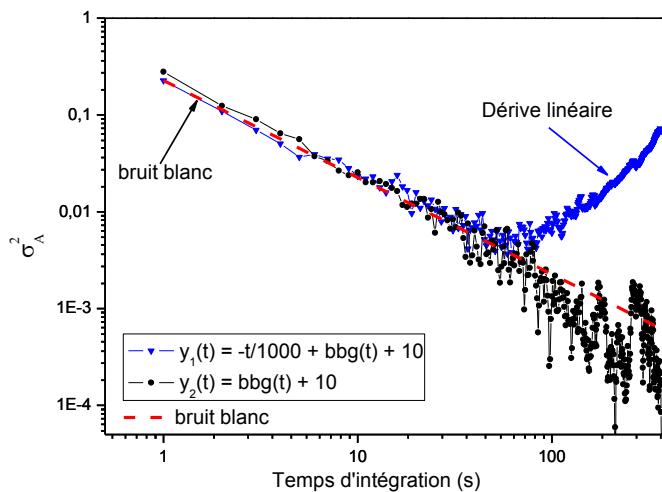


Figure 35 : Variance d'Allan du signal  $y_1$  et  $y_2$  en fonction du temps d'intégration  $\tau$  (la droite en pointillé présente la variation théorique de la variance d'Allan sans dérive, le bruit variant alors en  $1/\tau$ ).

## 7. Comparaison de quelques techniques de spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables

La plupart des techniques spectroscopiques existant à l'heure actuelle sont sensibles, et permettent de mesurer de très faibles concentrations de l'ordre du ppbv à pptv. Lors de la comparaison de la performance des différentes techniques, il faut tenir compte de la puissance optique disponible, de la force de raie d'absorption de l'espèce gazeuse mesurée et du temps d'intégration utilisé dans la mesure [4]. Dans ce cas, le coefficient d'absorption équivalent au bruit NNEA représente le meilleur critère de comparaison. La performance de certaines techniques spectroscopiques en termes de coefficient NNEA en fonction de la longueur d'absorption est présentée dans la Figure 36. Les techniques comparées sont les suivantes:

- BB-CEAS : broadband cavity-enhanced spectroscopy.
- CRDS : cavity ring-down spectroscopy.
- OA-ICOS : off-axis integrated cavity output spectroscopy.
- OF-CEAS : optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy.
- NICE-OHMS : noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne spectroscopy.
- Spectroscopie photoacoustique (PAS).
- Spectroscopie d'absorption photoacoustique par quartz (QEPAS).
- Spectroscopie d'absorption photoacoustique intracavité par quartz (I-QEPAS).

Il est important de noter que les valeurs de NNEA rapportées ont été obtenues par des mesures de laboratoire, et que de telles performances sont difficiles à reproduire sur des mesures in-situ.

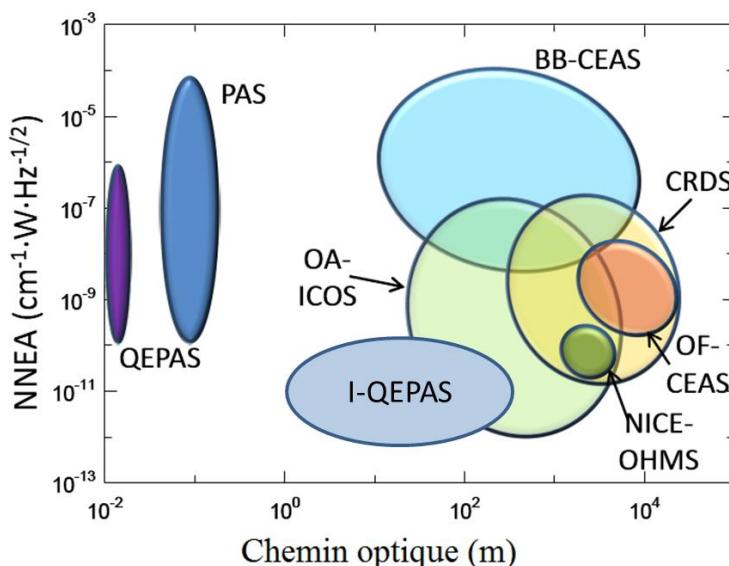


Figure 36 : Comparaison des performances de différentes techniques spectroscopiques [4].

Nous pouvons observer que les techniques offrant le plus bas NNEA sont celles caractérisées par un chemin optique très long (jusqu'à des dizaines de km), à savoir les techniques résonnantes de type CRDS et ICOS. Cependant, la PAS et en particulier la QEPAS présentent également de très bonnes performances avec l'avantage d'une meilleure compacité. Le coefficient NNEA de ces deux dernières techniques peut atteindre  $10^{-10} \text{ cm}^{-1}\text{W/Hz}^{1/2}$ .

Une technique récente nommée I-QEPAS a été proposée par V. Spagnolo et al [61]. Elle consiste à insérer une cavité résonante dans la cellule de détection de QEPAS afin d'augmenter le nombre de trajets optiques entre les deux fourches du QTF. Elle peut être considérée comme une combinaison de CEAS et QEPAS, pour laquelle on estime avoir un facteur d'amélioration de l'ordre de 250 par rapport à technique QEPAS et une longueur de trajet optique plutôt courte (de l'ordre de 84 m) par rapport aux techniques CEAS. En utilisant un système I-QEPAS pour la détection de CO<sub>2</sub> [62], une limite de détection de 230 pptv correspondant à un NNEA de  $2,5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}\text{W/Hz}^{1/2}$  a été obtenue. Il est important de noter que dans cette expérience, la cellule de détection acoustique n'est constituée que d'un seul QTF placé dans la cavité résonante : une amélioration supplémentaire pourrait être obtenue par l'ajout de micro-résonateurs. Cela permet à I-QEPAS d'annoncer une sensibilité de détection de l'ordre de ppqv et une valeur de NNEA correspondant dans la gamme de  $10^{-10}$  à  $10^{-12} \text{ cm}^{-1}\text{W/Hz}^{1/2}$  [4], comme présenté dans la Figure 36.

## 8. Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre les aspects fondamentaux de la spectroscopie photoacoustique à quartz. D'une apparente simplicité, cette technique implique la compréhension et la maîtrise de concepts liant la spectroscopie, la piézoélectricité et l'acoustique.

Tout d'abord, une étude sur l'effet des relaxations moléculaires nous a permis de comprendre les facteurs garants d'une bonne efficacité de génération d'une onde sonore.

Nous avons ensuite présenté une étude approfondie du fonctionnement du QTF. Un modèle électrique a été proposé et étudié expérimentalement. Cette étude a montré que les propriétés de résonance du QTF, en particulier sa fréquence de résonance et son facteur de qualité, dépendent fortement de la pression du milieu qui l'entoure. La caractérisation du QTF à chaque mesure QEPAS est donc nécessaire. Une modélisation réalisée sous Mathcad et Comsol permettant de quantifier le courant généré par le QTF lorsque ce dernier est excité par une onde acoustique générée optiquement, a été également exposée. Cette étude a indiqué que l'intensité du courant généré dépend de plusieurs paramètres : puissance optique de la diode laser, coefficient d'absorption effectif de l'espèce gazeuse absorbante ainsi que la vitesse du son propagé dans le milieu gazeux.

Différentes configurations du système spectrophone (QTF + mR) « on-beam » et « off-beam », utilisées dans les techniques QEPAS ont été également présentées. La sensibilité du système peut être améliorée d'un facteur 20 à 40 lorsque le système spectrophone est bien

conçu. Un modèle théorique permettant d'optimiser la longueur du micro-résonateur dans chaque configuration a été donnée. Ce modèle montre que la longueur optimale du micro-résonateur dépend de son diamètre interne, de la fréquence de résonance du QTF et de la vitesse du son. Comme la vitesse du son est liée au milieu dans lequel se propagent les ondes sonores, la dimension du micro-résonateur doit être optimisée pour chaque espèce gazeuse mesurée.

Enfin, une comparaison entre plusieurs techniques spectroscopiques actuelles a été faite afin de mettre en concurrence la technique QEPAS en se basant sur l'analyse de critères objectifs.

## Références

- [1] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, R. F. Curl, and F. K. Tittel, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy.,” *Opt. Lett.*, vol. 27, no. 21, pp. 1902–4, Nov. 2002.
- [2] A. Vicet, “Etude et réalisation d’un analyseur multigaz à diodes lasers accordables,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2001.
- [3] M. Jahjah, “Mise au point d’un système innovant de spectroscopie d’absorption multigaz par diode laser accordable dans le moyen infrarouge,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2011.
- [4] P. Patimisco, G. Scamarcio, F. K. Tittel, and V. Spagnolo, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review.,” *Sensors (Basel)*, vol. 14, no. 4, pp. 6165–206, Jan. 2014.
- [5] S. Schilt, J. Besson, and L. Thévenaz, “Methane monitoring by near infrared photoacoustic spectroscopy : The importance of relaxation phenomena,” *J. Phys. IV Fr.*, vol. 125, no. 5, pp. 7–10, 2005.
- [6] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, and F. K. Tittel, “Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region,” *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 1, pp. 133–138, Sep. 2004.
- [7] S. Schilt, J.-P. Besson, and L. Thévenaz, “Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation,” *Appl. Phys. B*, vol. 82, no. 2, pp. 319–328, Dec. 2005.
- [8] H. E. Bass and H. J. Bauer, “Kinetic model for thermal blooming in the atmosphere.,” *Appl. Opt.*, vol. 12, no. 7, pp. 1506–10, Jul. 1973.
- [9] J. Deferne, “Presque tout sur le Quartz,” 2014. [Online]. Available: [http://www.kasuku.ch/pdf/Le\\_quartz.pdf](http://www.kasuku.ch/pdf/Le_quartz.pdf).
- [10] P. Morenton, “Oscillateur à quartz ou résonateur céramique pour horloge de µP/µC.” [Online]. Available: [www.sti.tice.ac-orleans-tours.fr/spip2/IMG](http://www.sti.tice.ac-orleans-tours.fr/spip2/IMG).
- [11] G. Douchet, “Contribution à l’étude des matériaux piézoélectriques de synthèse LGS et LGT pour des applications micro-résonateurs basse fréquence,” Thèse à l’Université de Franche-Comté, 2010.
- [12] J. M. Friedt and E. Carry, “Introduction to the quartz tuning fokr,” *Am. J. Phys.*, vol. 75, no. 5, pp. 415–422, 2007.
- [13] M. Christen, “Air and gas damping of quartz tuning forks\*,” *Sens. Actuators*, vol. 4, pp. 555–564, 1983.
- [14] S. L. Ahlstrom, D. I. Bradley, M. Človečko, S. N. Fisher, A. M. Guénault, E. A. Guise, R. P. Haley, O. Kolosov, P. V. E. McClintock, G. R. Pickett, M. Poole, V. Tsepelin,

and A. J. Woods, “Frequency-dependent drag from quantum turbulence produced by quartz tuning forks in superfluid He,” *Phys. Rev. B*, vol. 89, no. 1, p. 014515, Jan. 2014.

- [15] S. Poujouly, “Quartz et résonateur piézo-électrique.” [Online]. Available: [www.poujouly.net](http://www.poujouly.net).
- [16] J. Friedt, “Introduction à la microbalance à quartz : aspects théoriques et expérimentaux,” *Bull. l'Union des physiciens*, vol. 852, pp. 429–440, 2003.
- [17] 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. Sci. Instrum.*, vol. 76, no. 4, p. 043105, 2005.
- [18] K. Liu, J. Li, L. Wang, T. Tan, W. Zhang, X. Gao, W. Chen, and F. K. Tittel, “Trace gas sensor based on quartz tuning fork enhanced laser photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 94, no. 3, pp. 527–533, Oct. 2008.
- [19] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespanha, and A. S. Morse, “Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks,” vol. 71, no. 7, pp. 2776–2780, 2000.
- [20] S. Schilt, L. Thévenaz, M. Niklès, L. Emmenegger, and C. Hüglin, “Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications.,” *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 60, no. 14, pp. 3259–68, Dec. 2004.
- [21] N. Petra, J. Zweck, A. A. Kosterev, S. E. Minkoff, and D. Thomazy, “Theoretical analysis of a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor,” *Appl. Phys. B*, vol. 94, no. 4, pp. 673–680, Feb. 2009.
- [22] D. Courjon, G. Colas, P. Adam, G. Wurtz, E. Bigler, and Y. Chen, *Le champ proche optique: Théorie et applications*. Springer-Verlag France et France Télécom R&D, 2001, p. 199.
- [23] L. Dong, A. A. Kosterev, D. Thomazy, and F. K. Tittel, “QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance,” *Appl. Phys. B*, vol. 100, no. 3, pp. 627–635, May 2010.
- [24] H. Yi, W. Chen, X. Guo, S. Sun, K. Liu, T. Tan, W. Zhang, and X. Gao, “An acoustic model for microresonator in on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 108, no. 2, pp. 361–367, Apr. 2012.
- [25] S. Schilt, A. A. Kosterev, and F. K. Tittel, “Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene sensor,” *Appl. Phys. B*, vol. 95, no. 4, pp. 813–824, Dec. 2008.
- [26] D. V Serebryakov, I. V Morozov, A. A. Kosterev, and V. S. Letokhov, “Laser microphotoacoustic sensor of ammonia traces in the atmosphere,” *Quantum Electron.*, vol. 40, no. 2, pp. 167–172, Feb. 2010.

- [27] K. Liu, X. Guo, H. Yi, W. Chen, and W. Zhang, “Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 10, pp. 1594–1596, 2009.
- [28] K. Liu, H. Yi, A. A. Kosterev, W. Chen, L. Dong, L. Wang, T. Tan, W. Zhang, F. K. Tittel, and X. Gao, “Trace gas detection based on off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy: optimization and performance evaluation.,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 81, no. 10, p. 103103, Oct. 2010.
- [29] H. Yi, K. Liu, S. Sun, W. Zhang, and X. Gao, “Theoretical analysis of off beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor,” *Opt. Commun.*, vol. 285, no. 24, pp. 5306–5312, Nov. 2012.
- [30] S. Böttger, M. Köhring, U. Willer, and W. Schade, “Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with LEDs,” *Appl. Phys. B*, vol. 113, no. 2, pp. 227–232, May 2013.
- [31] H. Yi, W. Chen, S. Sun, K. Liu, and T. Tan, “T-shape microresonator-based high sensitivity quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 8, pp. 9187–9196, 2012.
- [32] D. Weidmann, A. A. Kosterev, F. K. Tittel, N. Ryan, and D. McDonald, “Application of a widely electrically tunable diode laser to chemical gas sensing with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy.,” *Opt. Lett.*, vol. 29, no. 16, pp. 1837–9, Aug. 2004.
- [33] A. A. Kosterev and F. K. Tittel, “Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser.,” *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 33, pp. 6213–7, Nov. 2004.
- [34] M. Horstjann, Y. A. Bakhirkin, A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. M. Wong, C. J. Hill, and R. Q. Yang, “Formaldehyde sensor using interband cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 79, no. 7, pp. 799–803, Oct. 2004.
- [35] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, and F. K. Tittel, “Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region,” *Appl. Phys. B*, vol. 80, no. 1, pp. 133–138, Sep. 2004.
- [36] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, F. K. Tittel, S. Blaser, Y. Bonetti, and L. Hvozdara, “Photoacoustic phase shift as a chemically selective spectroscopic parameter,” *Appl. Phys. B Lasers Opt.*, vol. 78, no. 6, pp. 673–676, Apr. 2004.
- [37] G. Wysocki, A. A. Kosterev, and F. K. Tittel, “Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO<sub>2</sub> at  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ ,” *Appl. Phys. B*, vol. 85, no. 2, pp. 301–306, Jul. 2006.
- [38] A. A. Kosterev, T. S. Mosely, and F. K. Tittel, “Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN,” *Appl. Phys. B*, vol. 85, no. 2, pp. 295–300, Jul. 2006.

- [39] R. Lewicki, G. Wysocki, A. A. Kosterev, and F. K. Tittel, “Carbon dioxide and ammonia detection using 2  $\mu\text{m}$  diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 87, no. 1, pp. 157–162, Nov. 2006.
- [40] F. K. Tittel, G. Wysocki, A. Kosterev, and Y. Bakhirkin, “SEMICONDUCTOR LASER BASED TRACE GAS SENSOR,” in *Mid-Infrared Coherent Sources and Applications*, 2007, pp. 467–493.
- [41] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, F. K. Tittel, S. McWhorter, and B. Ashcraft, “QEPAS methane sensor performance for humidified gases,” *Appl. Phys. B*, vol. 92, no. 1, pp. 103–109, May 2008.
- [42] A. A. Kosterev, P. R. Buerki, L. Dong, M. Reed, T. Day, and F. K. Tittel, “QEPAS detector for rapid spectral measurements,” *Appl. Phys. B*, vol. 100, no. 1, pp. 173–180, Mar. 2010.
- [43] L. Dong, V. Spagnolo, R. Lewicki, and F. K. Tittel, “Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor.,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 24, pp. 24037–45, Nov. 2011.
- [44] A. A. Kosterev, L. Dong, D. Thomazy, F. K. Tittel, and S. Overby, “QEPAS for chemical analysis of multi-component gas mixtures,” *Appl. Phys. B*, vol. 101, no. 3, pp. 649–659, Sep. 2010.
- [45] R. Lewicki, A. A. Kosterev, D. M. Thomazy, T. H. Risby, S. Solga, T. B. Schwartz, and F. K. Tittel, “Real time ammonia detection in exhaled human breath using a distributed feedback quantum cascade laser based sensor,” *Proc. SPIE 2011*, vol. 7945, p. 79450K–79450K–7, Jan. 2011.
- [46] L. Dong, J. Wright, B. Peters, B. A. Ferguson, F. K. Tittel, and S. McWhorter, “Compact QEPAS sensor for trace methane and ammonia detection in impure hydrogen,” *Appl. Phys. B*, vol. 107, no. 2, pp. 459–467, May 2012.
- [47] L. Dong, R. Lewicki, K. Liu, P. R. Buerki, M. J. Weida, and F. K. Tittel, “Ultra-sensitive carbon monoxide detection by using EC-QCL based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 107, no. 2, pp. 275–283, Mar. 2012.
- [48] Y. Ma, R. Lewicki, M. Razeghi, and F. K. Tittel, “QEPAS based ppb-level detection of CO and N<sub>2</sub>O using a high power CW DFB-QCL.,” *Opt. Express*, vol. 21, no. 1, pp. 1008–19, Jan. 2013.
- [49] M. Jahjah · A. Vicet · Y. Rouillard, “A QEPAS based methane sensor with a 2.35  $\mu\text{m}$  antimonide laser.pdf,” *Appl. Phys. B*, vol. 106, no. 2, pp. 483–489, 2012.
- [50] M. Jahjah, S. Belahsene, L. Nähle, M. Fischer, J. Koeth, Y. Rouillard, and A. Vicet, “Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a 3.38  $\mu\text{m}$  antimonide distributed feedback laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 13, pp. 2502–4, Jul. 2012.

- [51] A. A. Kosterev, F. K. Tittel, and G. Bearman, “Advanced Quartz-Enhanced Photoacoustic Trace Gas Sensor for Early Fire Detection,” *SAE Int. J. Aerosp.*, vol. 1, no. 1, pp. 331–336, Jun. 2008.
- [52] L. Dong, A. A. Kosterev, D. Thomazy, and F. K. Tittel, “Compact Portable QEPAS Multi-gas Sensor,” *Proc. SPIE 2011*, vol. 7945, p. 79450R–79450R–8, Jan. 2011.
- [53] J. P. Waclawek, R. Lewicki, H. Moser, M. Brandstetter, F. K. Tittel, and B. Lendl, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor system for sulfur dioxide detection using a CW DFB-QCL,” *Appl. Phys. B*, vol. 117, no. 1, pp. 113–120, Apr. 2014.
- [54] A. K. Y. Ngai, S. T. Persijn, I. D. Lindsay, A. A. Kosterev, P. Groß, C. J. Lee, S. M. Cristescu, F. K. Tittel, K.-J. Boller, and F. J. M. Harren, “Continuous wave optical parametric oscillator for quartz-enhanced photoacoustic trace gas sensing,” *Appl. Phys. B*, vol. 89, no. 1, pp. 123–128, Aug. 2007.
- [55] A. Pohlkötter, M. Köhring, U. Willer, and W. Schade, “Detection of molecular oxygen at low concentrations using quartz enhanced photoacoustic spectroscopy.,” *Sensors (Basel).*, vol. 10, no. 9, pp. 8466–77, Jan. 2010.
- [56] V. Spagnolo, P. Patimisco, S. Borri, G. Scamarcio, B. E. Bernacki, and J. Kriesel, “Part-per-trillion level detection of SF<sub>6</sub> using a single-mode fiber-coupled quantum cascade laser and a quartz enhanced photoacoustic sensor,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 21, pp. 4461–4463, Feb. 2012.
- [57] S. Borri, P. Patimisco, A. Sampaolo, H. E. Beere, D. A. Ritchie, M. S. Vitiello, G. Scamarcio, and V. Spagnolo, “Terahertz quartz enhanced photo-acoustic sensor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 2, p. 021105, 2013.
- [58] P. Werle, R. Miicke, and F. Slemr, “The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace-Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS),” *Appl. Phys. B*, vol. 57, no. 2, pp. 131–139, 1993.
- [59] W. Allan, “Statistics of Atomic Frequency Standards,” *IEEE*, vol. 54, no. 2, pp. 221–230, 1966.
- [60] F. Beaudet, V. Couderc, P. Leproux, G. Huss, and N. Godbout, “Utilisation de la variance d’Allan pour caractériser la stabilité en puissance de source pulsées,” in *Journées Nationales d’Optique Guidée - JNOG*, 2008, vol. 1, no. 1, p. 120.
- [61] S. Borri, P. Patimisco, I. Galli, D. Mazzotti, G. Giusfredi, and N. Akikusa, “Intracavity Quartz-Enhanced Photoacoustic sensor,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 9, pp. 1–8, 2014.
- [62] A. Kachanov, S. Koulikov, and F. K. Tittel, “Cavity-enhanced optical feedback-assisted photo-acoustic spectroscopy with a 10.4 μm external cavity quantum cascade laser,” *Appl. Phys. B*, vol. 110, no. 1, pp. 47–56, 2013.



## Chapitre 4

Développements de systèmes QEPAS.  
Application à la mesure du méthane et  
de l'éthylène.

# 1. Introduction

Nous présenterons dans ce chapitre le développement d'un module de détection QEPAS extrêmement compact utilisant des diodes laser semi-conducteurs à base d'antimoniure fabriquées à l'IES.

Tout d'abord, une description générale du dispositif expérimental développé au laboratoire sera présentée. Puis, un démonstrateur que nous nommerons banc QEPAS prototype, en partie développé antérieurement [1], sera exploité pour la mesure de l'éthylène en utilisant une diode laser DFB émettant à  $3,325\text{ }\mu\text{m}$ . Enfin, nous décrirons le développement de deux versions d'un capteur QEPAS compact dédié à la mesure de méthane avec respectivement une diode laser Fabry-Pérot émettant à  $2,3\text{ }\mu\text{m}$  et une diode laser DFB émettant à  $3,26\text{ }\mu\text{m}$ . Les performances de chaque démonstrateur seront évaluées et discutées.

# 2. Dispositif expérimental

La Figure 1 donne le schéma de principe du dispositif expérimental utilisé pour les mesures QEPAS. Seule la partie QEPAS variera selon les différentes versions développées du capteur.

On peut distinguer deux grandes parties sur ce dispositif : une partie optique et une partie électronique.

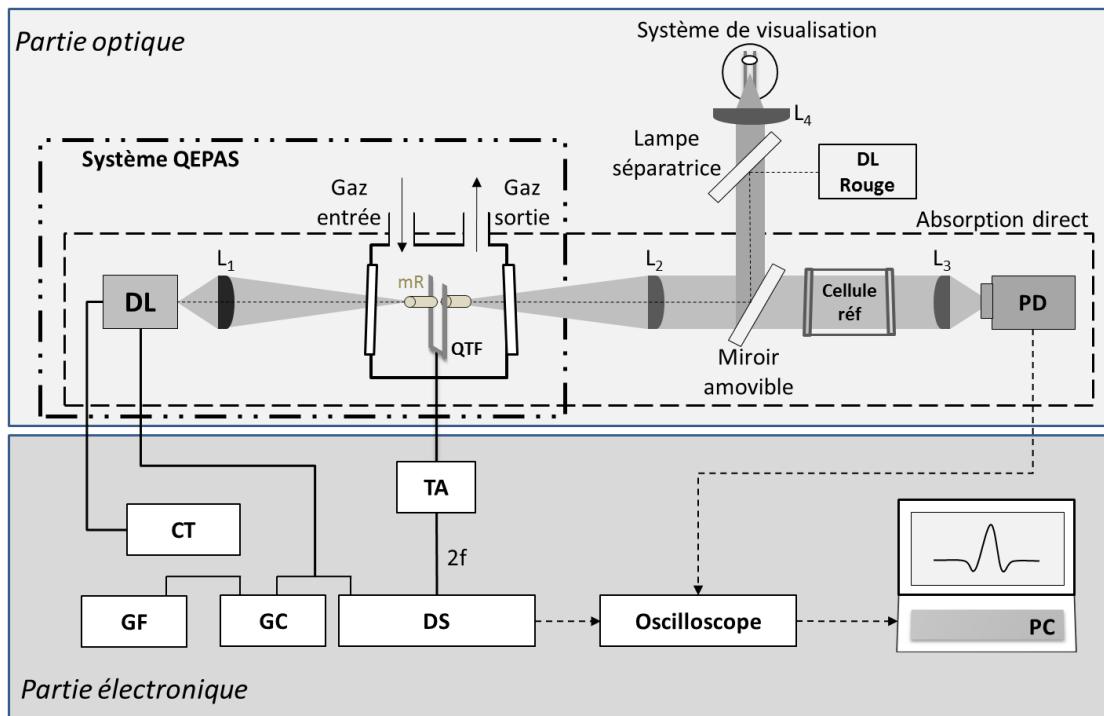


Figure 1 : Dispositif expérimental de QEPAS

## 2.1.1 Partie optique

La partie optique du dispositif est constituée de trois sous parties : un système QEPAS, une voie d'absorption directe et un système de visualisation. Les deux dernières ne sont pas employées pour la détection de gaz mais sont nécessaires à une bonne mise en œuvre de la mesure.

Le système QEPAS est composé d'une diode laser infrarouge (DL) émettant une longueur d'onde correspondant à celle de la raie de gaz que l'on souhaite détecter, d'une lentille ( $L_1$ ) permettant de focaliser le faisceau laser entre les deux fourches d'un QTF qui est placé dans une enceinte gazeuse équipée d'une entrée et d'une sortie de gaz et de deux fenêtres. Afin d'augmenter la sensibilité de détection, le QTF est associé à un ou deux micro-résonateurs selon la configuration du spectrophone utilisée.

La voie d'absorption directe permet de mesurer une absorption directe grâce à une photodiode (PD) à travers une cellule de référence (Cellule ref). La cellule de référence est remplie d'un mélange à forte concentration du gaz à mesurer afin de calibrer le laser et de localiser parfaitement la raie sur laquelle on effectuera la mesure. Cette voie permet également de réaliser un premier alignement du laser sur le système QEPAS avant de passer à des mesures aux faibles concentrations.

Le système de visualisation est dédié aux alignements optiques fins. Une lame séparatrice et un miroir plan doré amovible sont utilisés pour permettre au faisceau laser visible émis par une diode laser rouge (DL rouge) de suivre le même chemin optique que celui de la diode laser infrarouge DL. Le système permet d'ajuster le spot du laser rouge sur la facette émettrice du laser infrarouge afin d'assurer un alignement optique optimal.

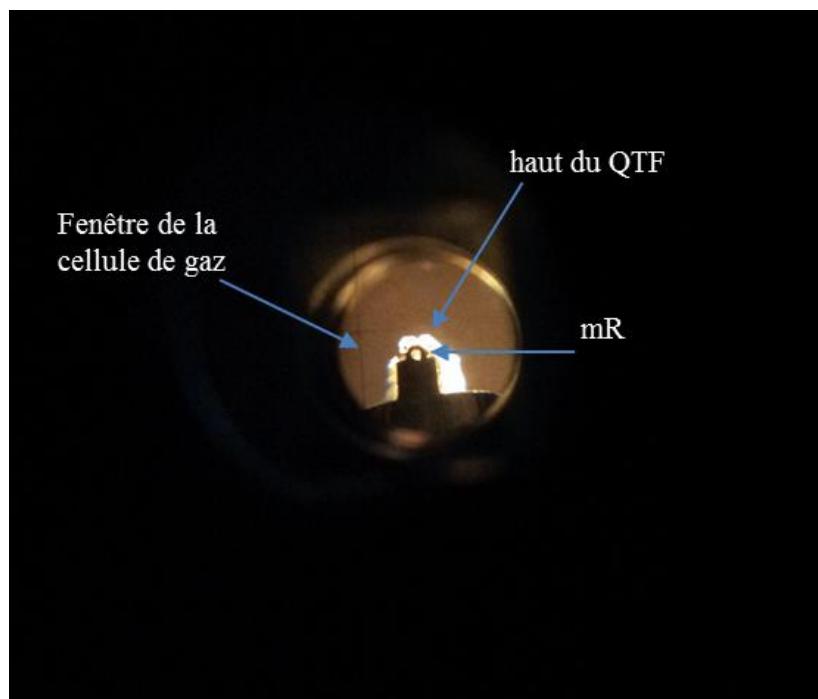


Figure 2 : Image du système spectrophone dans une cellule de gaz fermée.

## 2.1.2 Partie électronique

La mesure de QEPAS est réalisée grâce à une modulation en longueur d'onde (WMS) et une détection à la seconde harmonique de la fréquence de modulation (détection 2f). La partie électronique du dispositif peut se diviser en deux sous parties : d'abord l'alimentation, la régulation et la modulation de la diode infrarouge; ensuite la détection du signal.

### 2.1.2.1 Alimentation, régulation et modulation de la diode laser

La modulation du courant alimentant la diode infrarouge est réalisée en deux étapes. Tout d'abord, la diode laser est régulée en température par un contrôleur de température (ILX, modèle LDT-5901B). Un courant continu de base ( $I_b$ ) est imposé à la diode au-dessus du seuil laser, auquel est ajoutée une rampe de courant ( $I_{rampe}$ ) de basse fréquence ( $f_{rampe} \sim$  quelques Hz) qui va engendrer une variation de la longueur d'onde d'émission suivant le taux d'accordabilité du composant. Cette rampe est générée par un générateur de courant (ILX Lightwave LDX-3220) modulé en tension par un générateur de fonction (HP 3245A). Pour effectuer une modulation en longueur d'onde, on superpose à cette rampe de courant une modulation sinusoïdale, issue de l'oscillateur interne de la détection synchrone EG&G 7260, dont la fréquence de modulation ( $f_m$ ) est égale à la moitié de la fréquence de résonance ( $f_0$ ) du QTF. En théorie, l'amplitude ( $V_m$ ) de cette modulation doit induire une variation de longueur d'onde de l'ordre de la largeur à mi-hauteur de la raie mesurée [2]–[4]. Cette modulation est ajoutée à la rampe de courant via un diviseur de tension.

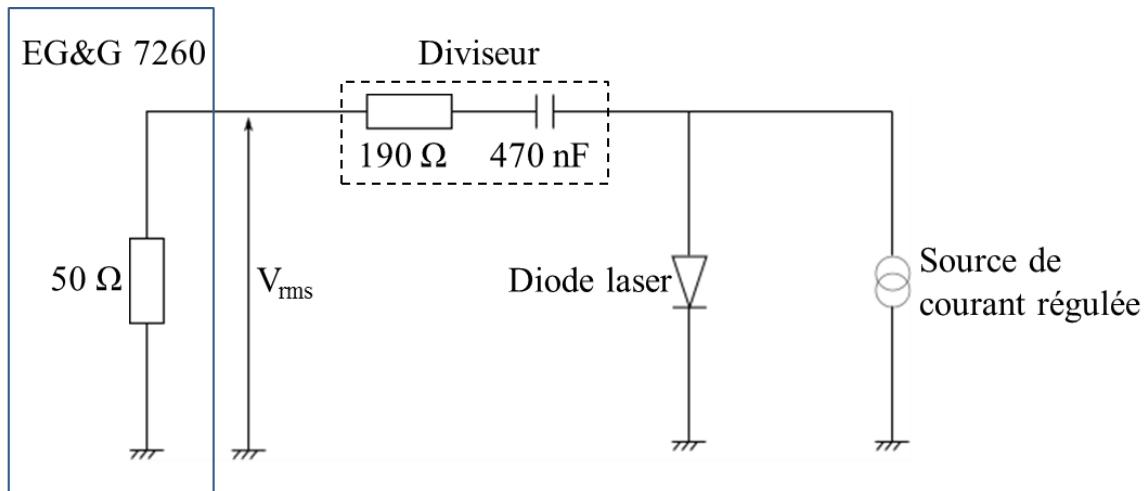


Figure 3 : Schéma électrique de l'alimentation en courant de la diode laser modulée pour la détection WMS. La rampe de courant basse fréquence est générée par la source stabilisée et la modulation haute fréquence issue de l'oscillateur de la détection synchrone est ajoutée via un filtre diviseur de tension [4].

### 2.1.2.2 La détection 2f du signal

Lorsque la lumière modulée est absorbée par les molécules de gaz présentes dans la cellule échantillon, une onde sonore est générée. L'interaction entre l'onde acoustique et le

QTF permet au composant de générer un courant via l'effet piézoélectrique. Ce courant est ensuite converti en tension et amplifié grâce à l'amplificateur transimpédance (AT) de résistance de contre-réaction  $R=10M\Omega$ . Ce signal amplifié est démodulé à  $f_0$  à l'aide de la détection synchrone dont la sortie est connectée à l'oscilloscope pour afficher la réponse QEPAS. Enfin, l'acquisition des données est faite sur l'ordinateur par un programme développée en Labview.

### 3. Banc QEPAS prototype : détection d'éthylène

La détection d'éthylène, sur une raie d'absorption centrée à  $6177,14 \text{ cm}^{-1}$ , avec un système QEPAS a été précédemment réalisée par S. Schilt et al [5]. Les auteurs ont utilisé un laser DFB couplé à fibre émettant à  $1,62 \mu\text{m}$  avec une puissance optique moyenne de  $15 \text{ mW}$  et obtenu une limite de détection de  $4 \text{ ppmv}$  avec un temps d'acquisition de  $0,7 \text{ s}$ . Nous allons présenter dans cette partie le design et les mesures de l'éthylène réalisé avec notre banc QEPAS prototype en utilisant une diode laser DFB émettant à  $3325 \text{ nm}$  qui devrait nous permettre de diminuer cette limite de détection.

#### 3.1 Design du banc QEPAS prototype

Le principe du banc QEPAS prototype est illustré dans la Figure 4 :

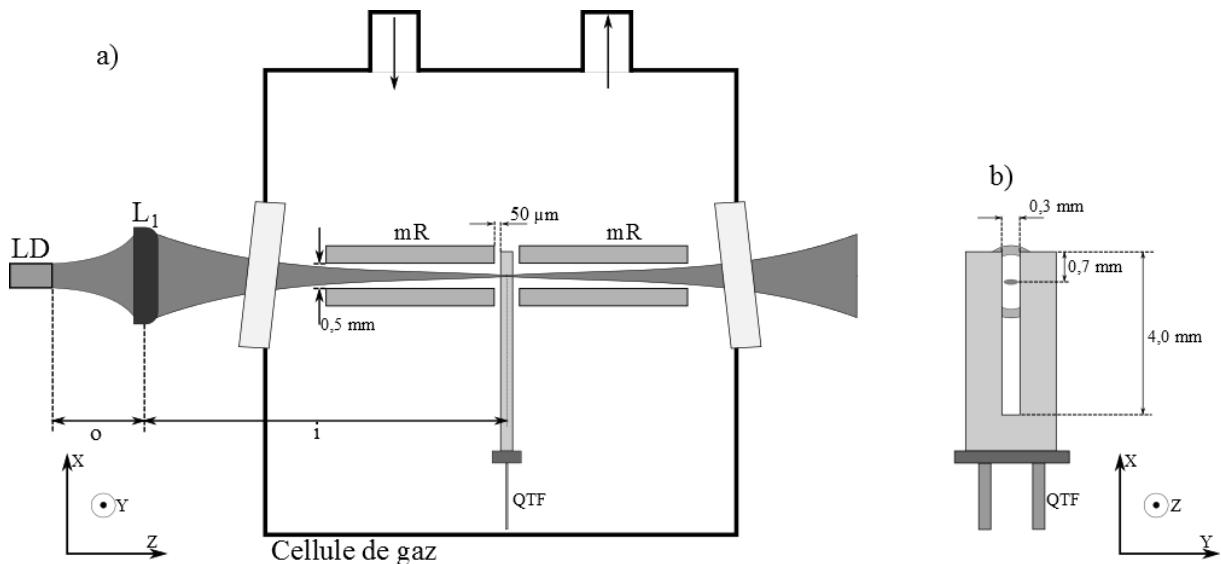


Figure 4 : Design du banc QEPAS prototype. a) vue de coupe au milieu du QTF suivant l'axe Z. b) vue de coupe au milieu du QTF suivant l'axe Y.

Le banc prototype est constitué d'une diode laser, d'une lentille de focalisation L<sub>1</sub> en diamant noir ( $f = 4 \text{ mm}$ , réf. C036TME-E Thorlabs) et d'un système spectrophone placé dans une cellule de gaz.

La lentille est positionnée dans une monture contrôlée en XY et sa position est fixée, tandis que la diode laser et la cellule de détection sont placées sur deux platines de translation

séparées contrôlées en XYZ. Afin d'avoir une meilleure sensibilité de mesure, le spectrophone est utilisé dans la configuration « on-beam » dans laquelle les deux micro-résonateurs (Entreprise « Handle ») sont placés de chaque côté du QTF (réf. 226-1443 Radiospare) d'une distance de l'ordre de 50 µm et environ 0,7 mm au-dessous de l'extrémité des fourches du QTF (Figure 5). La longueur et le diamètre interne des deux mRs sont respectivement de 4,4 mm et 0,5 mm.

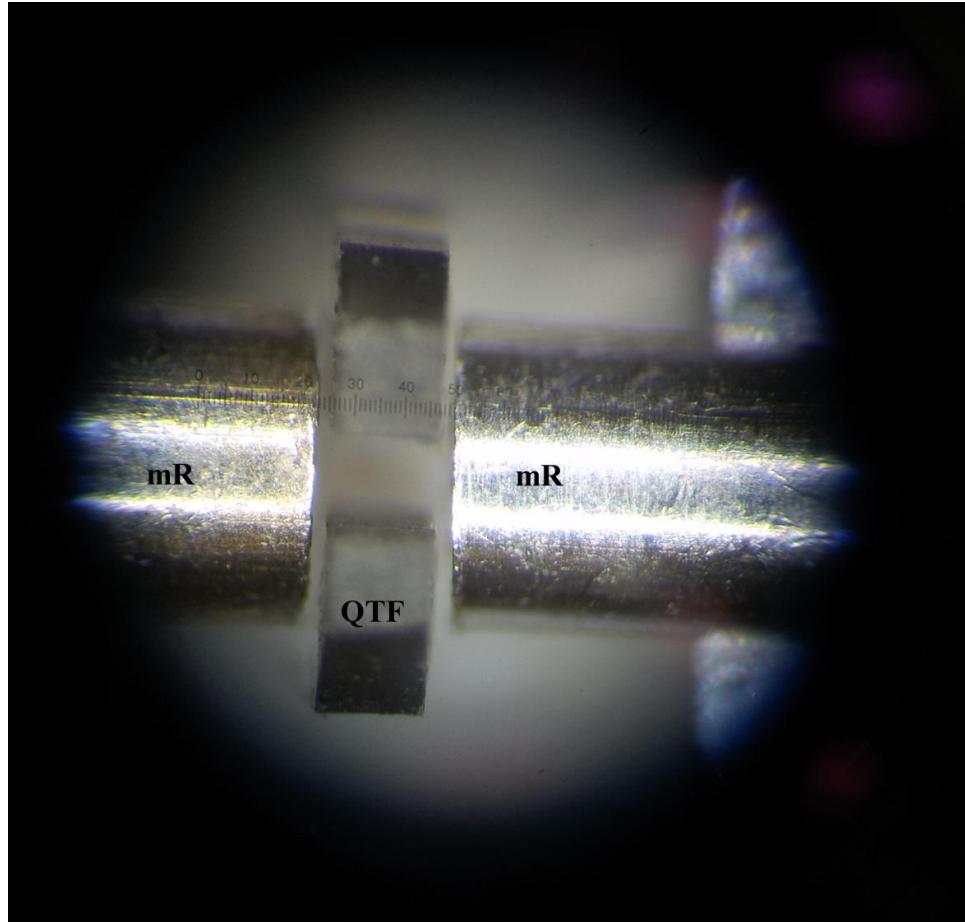


Figure 5 : Vue de dessus du système spectrophone au microscope.

La technique QEPAS requiert un alignement extrêmement précis pour que le signal photoacoustique soit maximisé. Le faisceau laser doit passer à travers le système spectrophone sans toucher aucun élément et être focalisé entre les deux fourches du QTF [6]. Pour cela, le faisceau laser doit remplir deux conditions : la taille du spot laser à l'entrée du micro-résonateur et celle entre les deux fourches du QTF doivent être respectivement inférieures à 0,5 et 0,3 mm. Une modélisation de la propagation du faisceau gaussien à travers une lentille mince, permettant d'estimer la taille du spot laser en fonction de la distance objet, a été faite sous Mathcad. D'après le résultat de la simulation, les distances objet (o) et image (i) indiquées dans la Figure 4 ont été déterminées respectivement à 4,15 et 110 mm. La taille maximum du spot laser entre les deux fourches du QTF est estimée à environ 120 µm de diamètre.

### 3.2 Propriétés de la diode laser DFB émettant à 3325 nm

La mesure de l'éthylène a été effectuée en utilisant une diode laser à contre-réaction répartie (ou DFB pour Distributed FeedBack laser) émettant à 3325 nm. Cette diode laser est composée de quatre puits quantiques en InGaAsSb entourés par deux barrières en AlGaInAsSb suivant la structure décrite dans [7]. Elle a été réalisée par épitaxie par jets moléculaires sur un substrat de GaSb à l'IES, tandis que le process technologique a été réalisé par la société Nanoplus GmbH.

Les caractéristiques électriques et optiques de ce composant sont présentées dans la Figure 6:

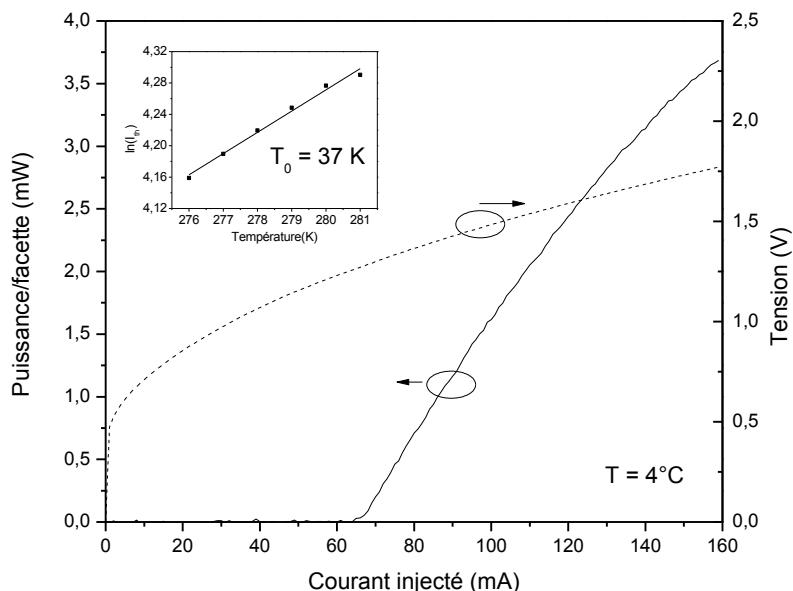


Figure 6 : Caractéristiques optiques et électriques de la diode laser DFB émettant à 3325 nm.

La caractérisation de la diode laser a été réalisée à 4°C. A cette température, ce composant possède un courant de seuil laser de 67 mA, une tension de coude de 1V et une résistance série de  $4,5\Omega$ . Sa puissance de sortie maximum atteint  $\sim 3,5$  mW par facette pour un courant injecté de 160 mA. La valeur de la température caractéristique  $T_0$  a été déterminée à 37K dans la gamme de température de 276 à 281 K. Cette valeur de  $T_0$  est assez faible (valeurs typiques 40 à 120 K), mais il faut tenir compte du fait qu'elle a été estimée dans un petit intervalle de température.

La Figure 7 montre la variation de la longueur d'onde émise par la diode laser en fonction de la température et du courant injecté. Cette mesure a été enregistrée avec un spectromètre à réseau (Cornestone 74125) dont la résolution spectrale est de 0,5 nm. On peut observer qu'à 120 mA, pour la gamme de température de 276 à 282 K, la longueur d'onde de la diode laser peut varier linéairement de 3,3238 à 3,3254  $\mu$ m, ce qui donne une accordabilité en température de 0,26 nm/K, une valeur typique de ce type de composant. De même manière,

lorsque la température est fixée à 4°C, la variation de la longueur d'onde en fonction du courant donne une valeur d'accordabilité en courant de 0,025 nm/mA.

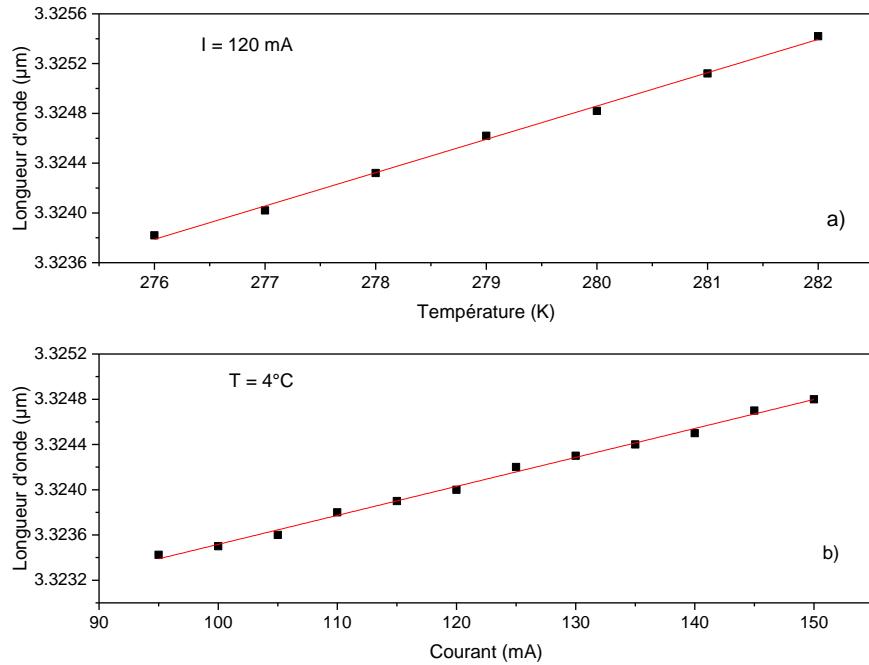


Figure 7 : Variation de la longueur d'onde de la diode laser. a) accordabilité en température pour un courant de 120 mA. b) accordabilité en courant pour une température de 4°C.

Une cartographie d'absorption de l'éthylène a été également effectuée afin d'identifier une raie d'absorption sur laquelle travailler. Pour cela, l'absorption de la lumière à travers une cellule de référence remplie d'éthylène pur (Wavelength References Inc, L = 2cm, P = 740 Torr) a été enregistrée à l'aide d'une photodiode InGaAs. Plusieurs raies d'absorption ont été identifiées lors de la comparaison du spectre obtenu avec la base de données Hitran [8], et on a décidé de faire la mesure sur la raie d'absorption centrée à  $3007,524 \text{ cm}^{-1}$ , de force de raie  $S = 8,946 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{mol.cm}^2$  (Figure 8). Pour atteindre cette raie d'absorption, le laser doit être alimenté à environ 100 mA à une température de fonctionnement de 4°C. Dans ces conditions, la puissance émise du laser est estimée à 1,5 mW seulement. De plus, la puissance utile ( $P_u$ ) déposée entre deux fourches du QTF est  $\sim 0,46 \text{ mW}$ . En effet, une grande partie de la puissance du laser est perdue sur le trajet optique du laser au QTF : compte tenu d'une forte divergente du faisceau lumineux émis par les diodes laser DFB fabriquées à l'IES (grand axe 140°, petit axe 45°), 36% du faisceau lumineux est diaphragmée par la monture de la lentille en diamant noir, et seulement 65% de la lumière transmise peut alors traverser la lentille à cause de l'absorption de ce matériau. Ensuite, 26 % de la lumière est absorbée par la fenêtre en saphir de la cellule de gaz. En conséquence, seulement 31% de la lumière émise totale est déposée entre les fourches du QTF.

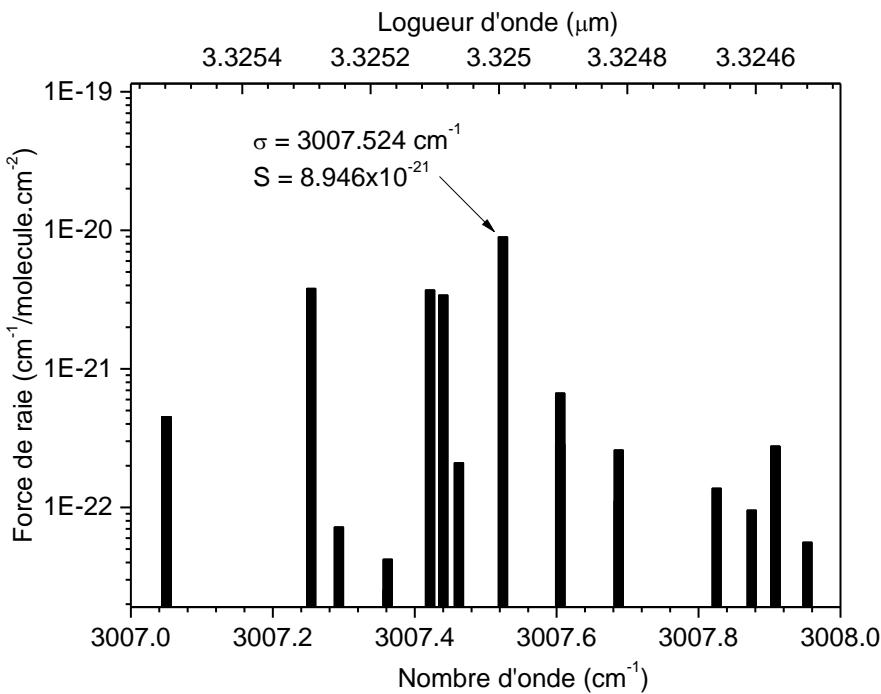


Figure 8 : Simulation de la raie d'absorption de l'éthylène avec la base données Hitran.

### 3.3 Conditions expérimentales

La caractérisation de la diode laser et du système spectrophone permettent de déterminer les paramètres à prendre en compte pour effectuer la mesure d'absorption par la technique QEPAS. Un résumé des paramètres caractéristiques pour la mesure d'absorption d'éthylène est présenté dans le Tableau 1 :

	Paramètres	Valeur
Diode laser	Nombre d'onde d'émission	3009,388 cm⁻¹
	Température de fonctionnement (T)	4°C
	Courant de base ( $I_b$ )	80 mA
	Largeur de la rampe de courant ( $I_{rampe}$ )	40 mA
	Fréquence de la rampe ( $f_{rampe}$ )	0,1 Hz
	Puissance utile ( $P_u$ )	0,46 mW
QTF avec 2 mR	Facteur de qualité (Q)	6000
	Fréquence de résonance ( $f_0$ )	32751 Hz
Modulation	Fréquence de modulation ( $f_m$ )	16375,5 Hz
	Amplitude de modulation( $V_m$ )	3 V
Pression (P)		1 atm
Force de raie d'absorption (S)		$8,946 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{mol.cm}^2$

Tableau 1 : Paramètres caractéristiques pour la mesure d'absorption d'éthylène.

Sur la détection synchrone, la constante de temps ( $\tau$ ) est fixée à 1 s, tandis que la sensibilité est ajustée en fonction de la concentration de l'éthylène mesurée.

## 3.4 Résultats obtenus

### 3.4.1 Effet des micro-résonateurs sur la réponse du QTF

Cette expérience permet de déterminer le facteur d'amélioration obtenu sur la réponse QEPAS lors de la mise en place des micro-résonateurs. Tout d'abord, on a effectué la mesure sur le système QEPAS sans mR puis sur le système QEPAS avec 2 micro-résonateurs. Ces mesures ont été réalisées en remplissant la cellule de gaz de 0,5% d'éthylène dilué dans l'azote sec à pression atmosphérique.

Le signal 2f QEPAS en présence de deux micro-résonateurs et celui sans mR sont présentés dans la Figure 9 :

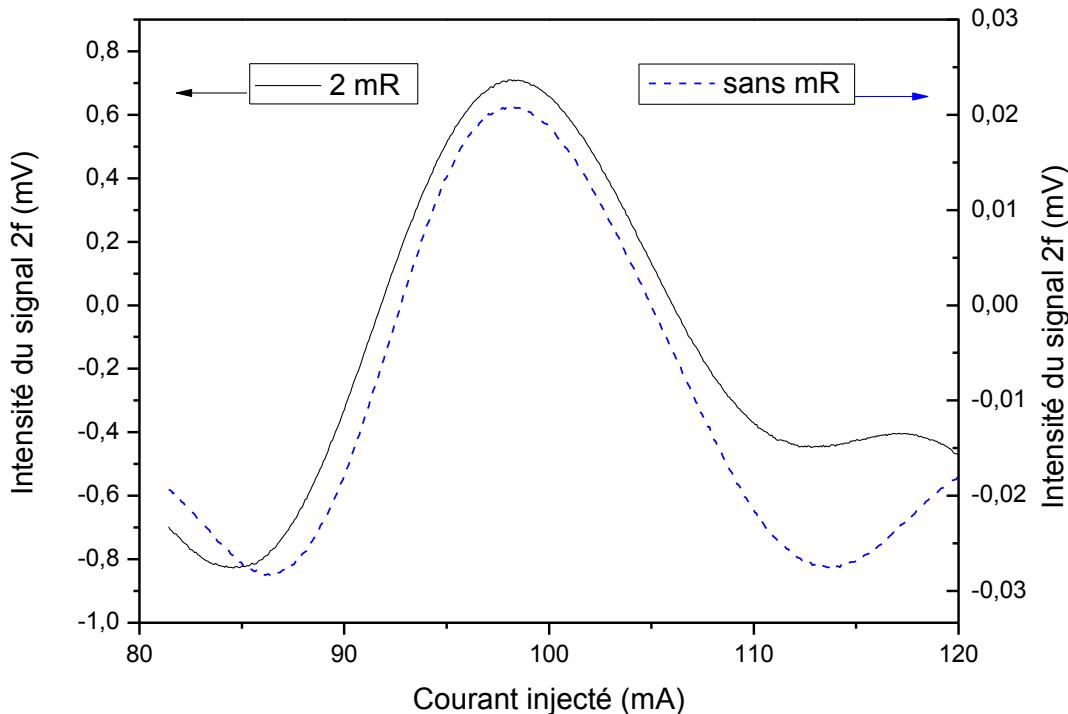


Figure 9 : Intensité du signal 2f QEPAS avec 2 mR et sans mR en fonction du courant.

Le rapport entre le maximum de l'intensité des deux courbes donne un facteur d'amélioration  $\sim 32$ . Ce résultat est proche de la valeur reportée dans la littérature [9], ce qui confirme le choix des dimensions des micro-résonateurs et leur positionnement par rapport au QTF. Ainsi, une dimension optimale des mR combinée à une focalisation précise du faisceau laser entre les fourches du QTF améliore effectivement le couplage acoustique et le signal QEPAS augmente. Les résultats obtenus sur le banc QEPAS prototype présentés par la suite sont réalisés avec 2 micro-résonateurs.

### 3.4.2 Courbe de calibration

Cette étape consiste à calibrer en concentration la réponse du dispositif QEPAS développé. Le calibrage du système est important car il reflète la linéarité des mesures effectuées. Pour cela, on a réalisé les mesures à différentes concentrations d'éthylène (de 5% à 200 ppmv). La dilution est faite très précisément en utilisant un diluteur de gaz (GasMix OIOLOS) de la compagnie Alytech.

La réponse 2f de différentes concentrations d'éthylène en fonction du courant injecté dans le laser est présentée dans la Figure 10. Toutes ces mesures sont moyennées 10 fois : le temps de mesure est donc de 10 s.

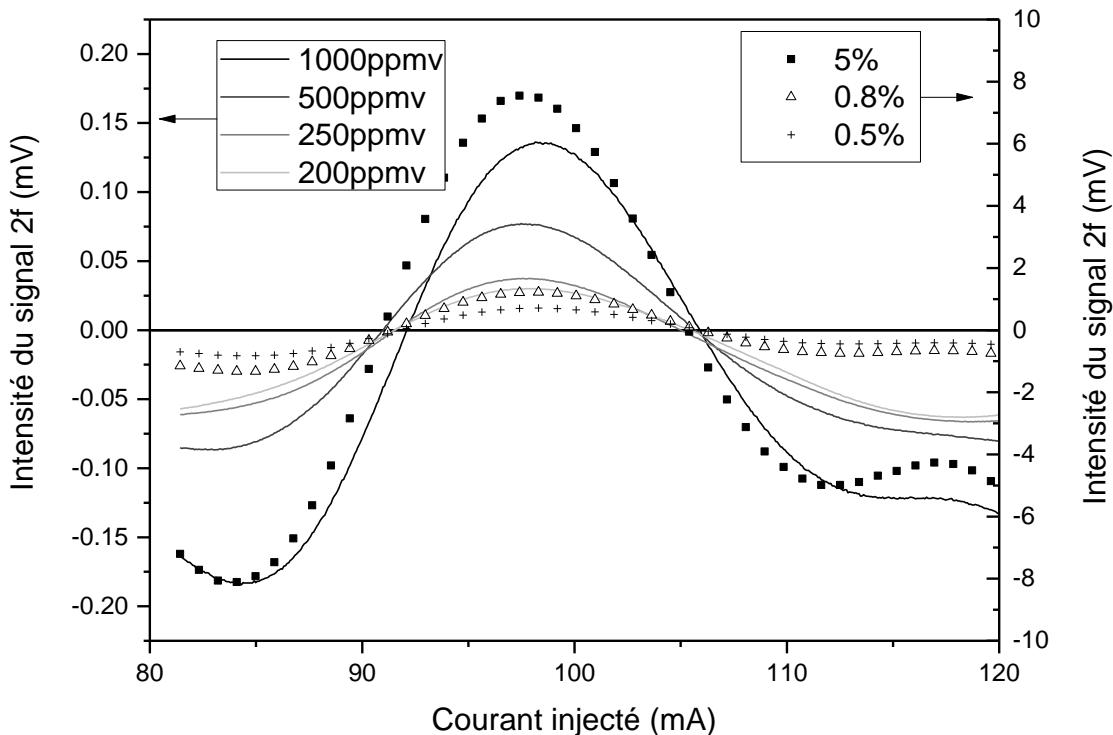


Figure 10 : Intensité du signal 2f de différentes concentrations de  $\text{C}_2\text{H}_4$  dilué dans l'azote en fonction du courant injecté.

La courbe de calibration correspondant aux mesures réalisées peut être obtenue lorsque l'on compare l'amplitude du signal 2f aux concentrations mesurées. La Figure 11 montre la courbe de calibration de ce dispositif QEPAS :

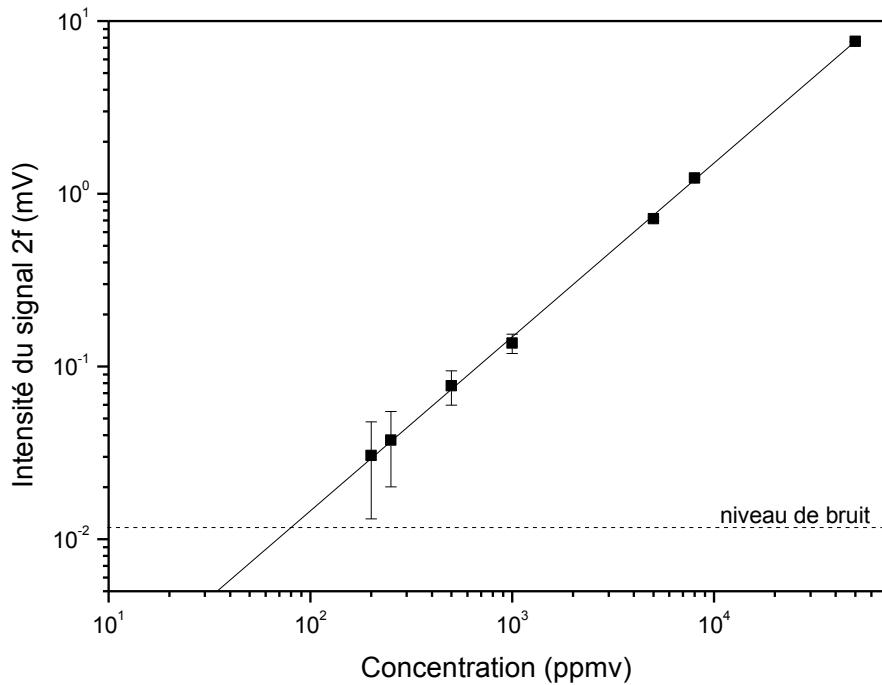


Figure 11 : Courbe de calibration : amplitude du signal 2f en fonction de la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{N}_2$  calibrée.

On peut observer que l'amplitude du signal 2f est linéaire en fonction de la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_4$  calibrée. L'incertitude présentée sur chaque point de mesure a été estimée avec l'amplitude du bruit mesuré qui correspond environ à 80 ppmv. La limite de détection pour un temps d'intégration de 10 s de ce capteur est donc  $\sim 80$  ppmv. Une simulation sur Hitran-PC a permis de déterminer le coefficient d'absorption minimale détectable  $\alpha_{\min}$  correspondant à cette limite de détection pour une longueur de 1 cm à  $6,51 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ . Cette limite de détection de 80 ppmv peut également s'exprimer par le coefficient d'absorption normalisé par le signal équivalent au bruit :  $\text{NNEA} = 3,09 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot 1 \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  (voir chapitre 3), pour  $\alpha_{\min} = 6,51 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,  $P_u = 0.46 \text{ mW}$ ,  $\Delta f = 3/(32 \cdot \tau) = 9,375 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$ , avec  $\tau$  le temps d'intégration.

### 3.4.3 Stabilité de la mesure

Pour évaluer la stabilité du signal mesuré et estimer la détection limite du système, on a tracé la courbe de la variance d'Allan (Figure 12) dont le principe a été présenté dans le chapitre 3. Pour faire cela, on a réalisé une mesure QEPAS de 1% de  $\text{C}_2\text{H}_4$  en continu pendant deux heures. L'amplitude du signal est enregistrée toutes les 1,5 s avec une rampe de courant de 1 Hz lorsque la constante de temps sur la détection synchrone est fixée à 100 ms. Les autres paramètres de mesure restent inchangés.

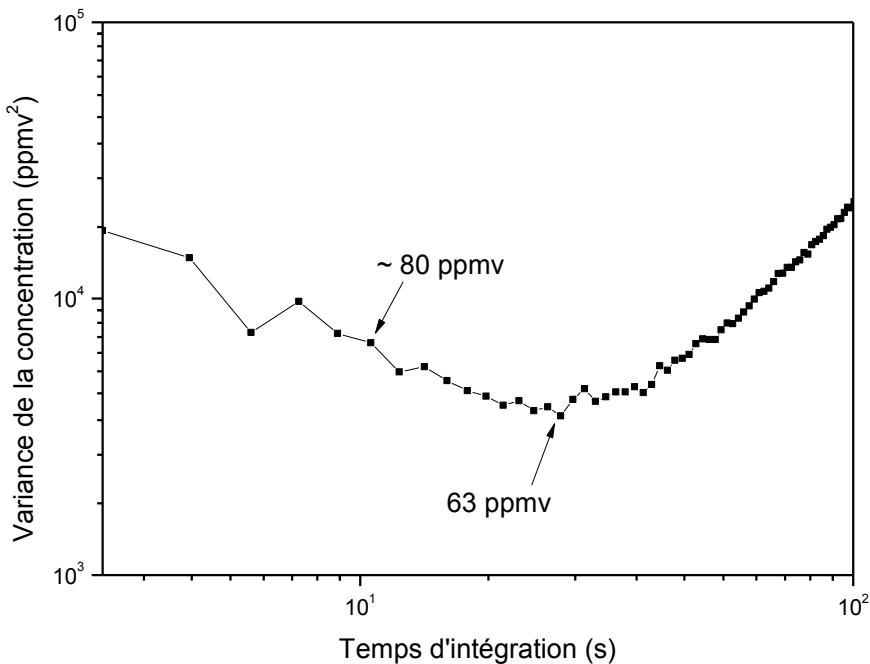


Figure 12 : Tracé de la variance d'Allan en fonction du temps d'intégration pour une mesure de 1% de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Le tracé de la déviation d'Allan permet de déterminer toutes les limites de détection en fonction du temps d'intégration. On peut retrouver à 10 s une limite de détection compatible avec celle obtenue précédemment, ce qui confirme la cohérence et la stabilité des mesures réalisées. D'après cette mesure, la meilleure limite de détection est de 63 ppmv pour un temps d'intégration de 25 s. Cette limite de détection correspond à une valeur de **NNEA=3,83.10<sup>-7</sup> cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>** (pour  $\alpha_{\min}=5,1.10^{-5}$  cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>, P<sub>u</sub> = 0.46 mW, Δf = 3,75.10<sup>-3</sup> Hz).

### 3.4.4 Mesure de l'éthylène émis par un échantillon biologique

Pour évaluer la faisabilité de la détection d'éthylène par un échantillon biologique réel, nous avons mesuré la production d'éthylène par une pomme. Le fruit a été enfermé pendant 20 heures dans un flacon en verre rempli d'air, afin d'accumuler sa production d'éthylène. Le flacon a été ensuite conservé pendant une nuit dans le frigo, puis sorti 4 heures avant la mesure. Un volume de gaz correspondant au volume de la cellule de détection a été extrait du flacon. Le signal QEPAS donné par la pomme était intense ; il a été comparé à la courbe de calibration et à un signal de QEPAS obtenu avec un mélange gazeux de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> calibré. Un très bon accord est obtenu avec un signal de 90 ppmv de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> calibré (Figure 13). L'émission de la pomme est donc d'environ 90 ppmv.

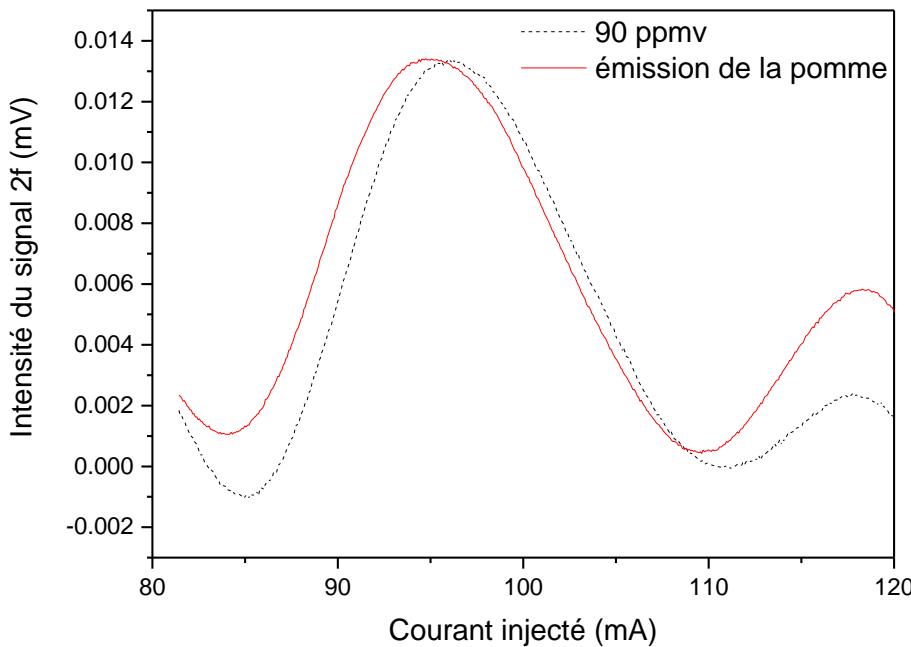


Figure 13 : Signal 2f donné par l'émission d'éthylène par une pomme.

Ce premier démonstrateur a été développé pour démontrer la faisabilité de la détection d'éthylène avec une diode laser DFB à base d'antimoniure, émettant à  $3,325\text{ }\mu\text{m}$ . La limite de détection obtenue (63 ppmv) avec notre détecteur est toutefois supérieure à celle rapportée (0.4 ppm) par S. Schilt et al. [5] mais la puissance optique déposée entre les deux fourches du QTF dans notre cas (0,46 mW) est  $\sim 32$  fois inférieur à celle indiquée (15 mW) par S. Schilt et al. Les résultats expérimentaux montrent qu'un tel capteur peut être exploité soit dans l'industrie de la production d'éthylène ou en production agro-alimentaire pour le contrôle de la maturité des fruits et légumes. Ici, avec seulement 0,46 mW de puissance optique utile concentrée entre les deux fourches du QTF, nous avons obtenu une valeur de NNEA à  $3,1 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}\text{W.Hz}^{-1/2}$ . Comme la technique QEPAS, ainsi que toutes les techniques spectroscopiques photoacoustiques, dépend fortement de la puissance du laser, on pourrait facilement améliorer la limite de détection en utilisant des composants plus puissants, éventuellement capables d'atteindre des raies d'absorption plus intenses. A ce titre on pourrait par exemple utiliser un nouveau type de diodes laser DFB émettant à  $3,3\text{ }\mu\text{m}$  [10], ou encore un laser DFB à cascade quantique émettant à  $10,5\text{ }\mu\text{m}$ , plus puissants que les composants utilisés ici. Ainsi, on pourrait aussi améliorer les limites de détection jusqu'à 8 ppmv à  $3,3\text{ }\mu\text{m}$  et 0,126 ppmv à  $10,5\text{ }\mu\text{m}$  respectivement.

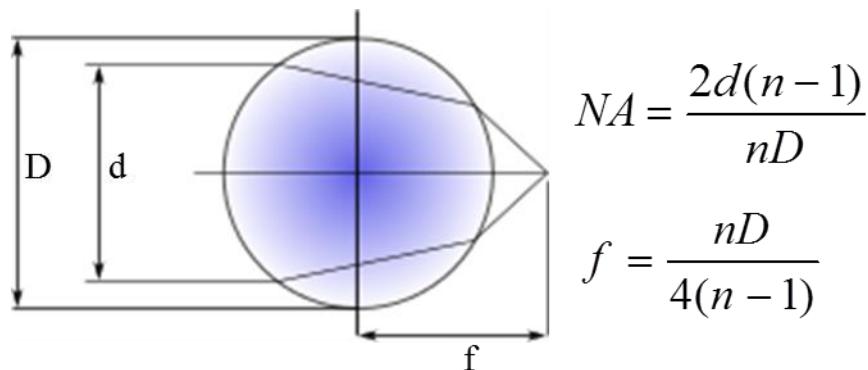
## 4. Capteur compact, détection de méthane : première version

Le projet NexCILAS, dans lequel s'inscrit cette thèse, a pour objectif de développer un système compact simple, dédié à des applications ppmv de méthane. Nous nous sommes basés sur le modèle du banc prototype pour développer une version condensée du système QEPAS.

On va présenter dans cette partie le développement de la première version du capteur compact qui sera utilisé pour la détection de méthane à 2,3 µm.

### 4.1 Design de la première version du capteur compact

Dans le banc QEPAS prototype présenté précédemment, la diode laser et la lentille de focalisation sont placées en dehors de la cellule de gaz et la distance entre la diode laser et le QTF est ~115 mm. Afin de gagner en compacité, on a décidé de réduire au maximum la distance entre la diode laser et le QTF, et de mettre ces deux éléments dans la cellule de gaz afin d'éviter les interférences possibles avec d'autres espèces gazeuses sur le trajet optique. Il est nécessaire de choisir une lentille dont la dimension et la distance focale sont suffisamment petites pour approcher la diode laser et le QTF. Parmi les lentilles présélectionnées, une lentille bille en saphir constitue un bon choix : le saphir possède un bon coefficient de transmission (environ de 85% dans la gamme de longueur d'onde de 0,7 à 5,5 µm [11]), il est bon marché et la distance focale d'une lentille bille est très courte, comparable à son rayon (Figure 14).



$f$  : distance focale (mm)

NA : ouverture numérique

$n$  : indice de réfraction

$D$  : diamètre de la bille (mm)

$d$  : diamètre de la source d'entrée (mm)

Figure 14 : Lentille bille et ses caractéristiques

La Figure 15 montre une comparaison de la distance image en fonction de la distance objet pour trois lentilles billes dont les diamètres sont respectivement de 3, 4 et 5 mm.

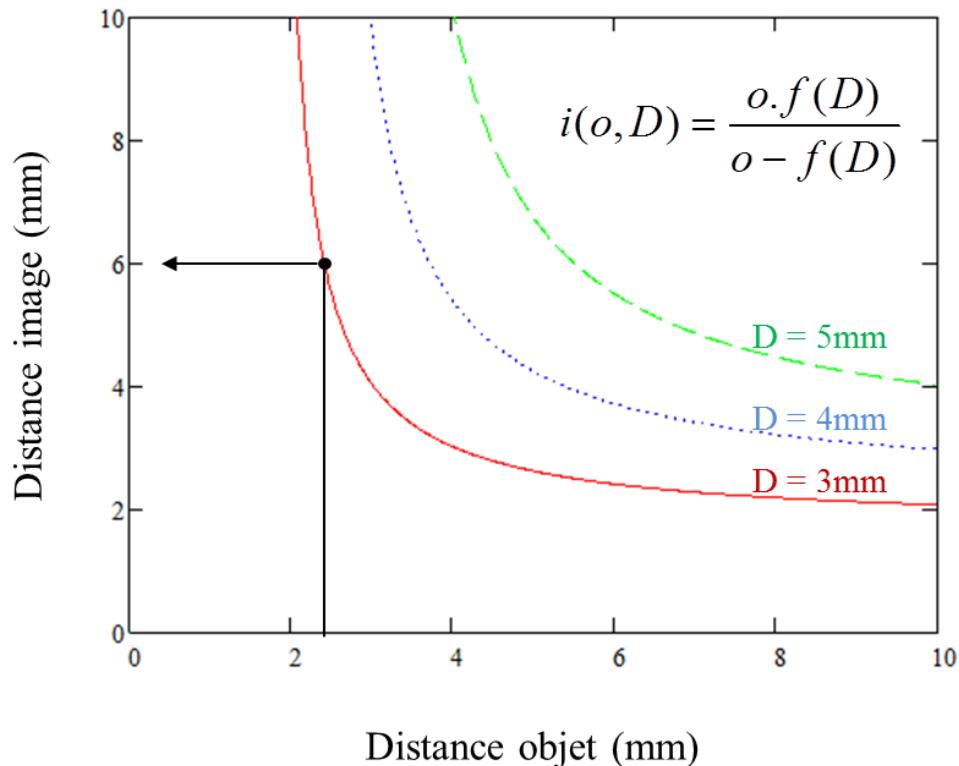


Figure 15 : Comparaison de la distance image en fonction de la distance objet pour les lentilles billes.

On peut observer qu'à une distance objet fixée, plus le diamètre de la lentille bille est petit, plus la distance image est courte. On a donc choisi de travailler avec une lentille bille de diamètre 3 mm (réf. #43-644, Edmund optique). Le point sur la courbe rouge indique la distance objet et la distance image choisies qui sont respectivement de 2,4 mm et 6,0 mm. Avec ces distances, la taille du spot laser entre les fourches du QTF est estimée à 13  $\mu\text{m}$  de diamètre, grâce à une modélisation du faisceau gaussien à travers une lentille mince réalisée sous Mathcad.

La Figure 16 représente le design de la première version du système QEPAS compact :

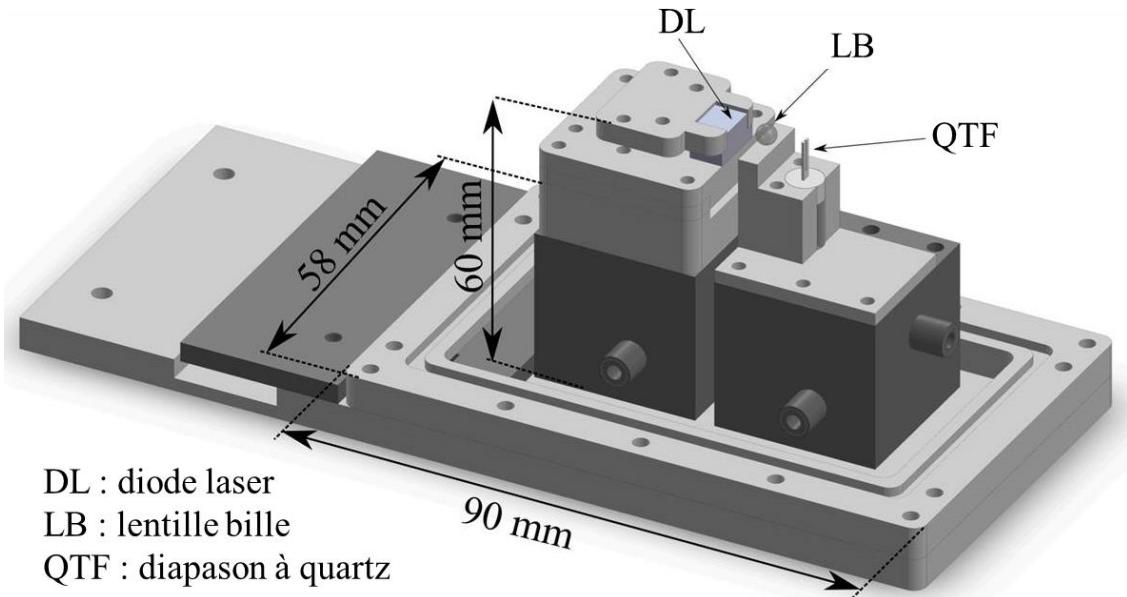


Figure 16 : Première version du système QEPAS compact (sans capot).

Dans cette version du système, la diode laser est montée sur une platine de translation contrôlée en Z (réf. M-DS25-Z, Newport) tandis que la lentille bille et le QTF sont tous les deux montés sur une platine de translation contrôlée en XY (réf. M-DS25-XY, Newport). L'ensemble est fermé dans un capot dont les dimensions sont respectivement pour la longueur, la largeur et la hauteur de 90 x 58 x 60 mm. Grâce à l'utilisation de la lentille bille de 3 mm de diamètre, la distance entre la diode laser et le QTF a été fortement réduite, de 115 mm (dans le banc prototype) à 8,4 mm, ce qui permet d'augmenter la puissance optique déposée entre les fourches du QTF d'environ 55%. En effet, pour une courte distance objet, la géométrie de la lentille bille permet de collecter 58% de lumière émise et seulement 16% de la lumière transmise est absorbée par le saphir. En conséquence, la lumière émise totale déposée entre les fourches du QTF est de 48%, contre 31% dans le banc prototype.

## 4.2 Propriété de la diode laser

La diode laser utilisée pour la détection de méthane dans cette version du capteur compact est une diode Fabry-Pérot émettant vers 2,34 µm, fabriquée entièrement à l'IES. La zone active de la diode laser est constituée de deux puits quantiques en InGaAsSb entourée par deux barrières en AlGaAsSb. La caractérisation de cette diode se fait de la même manière que celle émettant à 3325 nm. Elle fonctionne en continu à température ambiante. Son courant de seuil est à 22,5 mA à 22°C et sa puissance maximale par facette peut atteindre 10 mW à 200 mA. Les taux d'accordabilité en courant et en température de cette diode sont respectivement de 0,02 nm/mA et 0,2 nm/K, des valeurs typiques pour ce type de composant. Une cartographie d'absorption de méthane a été effectuée et a permis de déterminer une raie d'absorption de méthane correspondant à la longueur d'onde émise par la diode laser. Cette raie d'absorption possède une force de raie égale à  $2,06 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^{-2}$ , et elle est centrée à 4256,6 cm<sup>-1</sup>. Pour atteindre cette raie d'absorption, le laser doit être alimenté à

environ 167 mA et à une température de fonctionnement de 21,7°C. Dans ces conditions, la puissance du laser est estimée à 8,7 mW. Cependant, la puissance optique déposée entre deux fourches du QTF est seulement environ de 4,2 mW.

### 4.3 Conditions expérimentales

On présente dans le Tableau 2 un récapitulatif des paramètres caractéristiques pour réaliser les mesures de méthane sur la première version du capteur QEPAS compact :

	Paramètres	Valeur
Diode laser	Nombre d'onde d'émission	4256,6 cm <sup>-1</sup>
	Température de fonctionnement (T)	21,7°C
	Courant de base (I <sub>b</sub> )	167 mA
	Largeur de la rampe de courant (I <sub>rampe</sub> )	8 mA
	Fréquence de la rampe (f <sub>rampe</sub> )	0,1 Hz
	Puissance utile (P <sub>u</sub> )	4,2 mW
	QTF	Facteur de qualité (Q)
Modulation	Fréquence de résonance (f <sub>0</sub> )	32716 Hz
	Fréquence de modulation (f <sub>m</sub> )	16358 Hz
Pression (P)	Amplitude de modulation(V <sub>m</sub> )	1 V
	Force de raie d'absorption (S)	2,06.10 <sup>-21</sup> cm <sup>-1</sup> /mol.cm <sup>2</sup>
	Temps d'intégration	10 s

Tableau 2 : Paramètres électriques imposés pour les mesures de méthane à 2,3 μm.

### 4.4 Résultats

Les signaux 2f QEPAS de différentes concentrations de méthane dilué dans l'azote sec sont présentés dans la Figure 17. Les concentrations mesurées sont de 1%, 1000 ppmv et 500 ppmv.

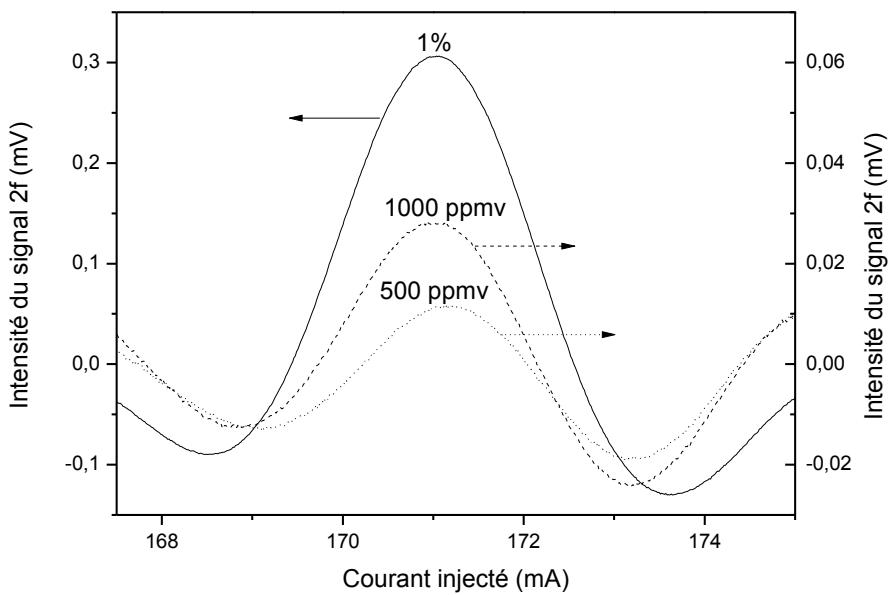


Figure 17 : Intensité du signal 2f QEPAS de 1%, 1000 ppmv et 500 ppmv de CH<sub>4</sub> dilué dans l'azote.

Afin de caractériser la stabilité et la limite de détection du capteur, la même procédure expliquée dans la partie 3.4.3 de ce chapitre a été réalisée. La Figure 18 présente le tracé de la variance d'Allan du système lorsqu'on réalise une mesure QEPAS de 1% de CH<sub>4</sub>.

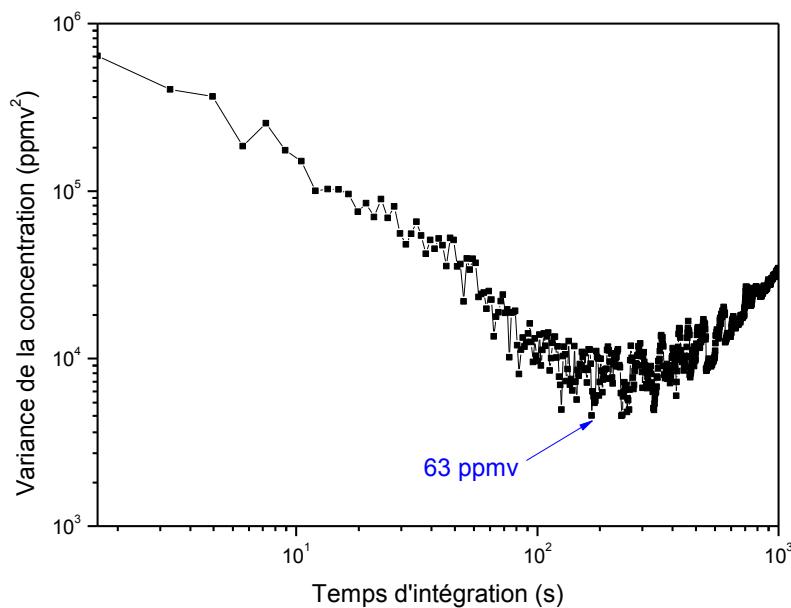


Figure 18 : Tracé de la variance d'Allan en fonction du temps d'intégration pour la mesure de 1% de CH<sub>4</sub> dilué dans l'azote.

D'après la mesure de la variance d'Allan, la limite de détection correspondant à un temps d'intégration de 10 s est de 388 ppmv. L'optimum serait obtenu pour un temps d'intégration de 3 min environ, pour une limite de détection de 63 ppmv. Cette limite de détection correspond à une valeur de  $\text{NNEA} = 3,61 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  (pour  $\alpha_{\min} = 1,96 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,  $\Delta f = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ Hz}$  et  $P_u = 4,2 \text{ mW}$ ).

La limite de détection de ce dispositif reste assez haute. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs. Tout d'abord, les platines de translations sur lesquelles on place les éléments, la diode laser, lentille bille et le QTF, sont placées dans la cellule de gaz. Le dispositif est tel qu'on ne peut pas optimiser le signal QEPAS en temps réel lors de la fermeture du capot de la cellule. De plus, on a réalisé les mesures avec une diode laser dont la longueur d'onde émise correspond à une raie d'absorption de CH<sub>4</sub> assez peu intense ( $\sigma = 4256,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $S = 2,06 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{molécule.cm}^2$ ) qui ne permet pas d'avoir un signal QEPAS très fort. La dernière raison est que l'on n'utilise pas de micro-résonateurs : on perd donc le facteur d'amélioration donné par ces derniers. Toutes ces raisons nous ont conduit à développer une autre version du système compact, présentée dans la partie suivante.

## 5. Capteur compact, détection de méthane : seconde version

Afin d'augmenter la sensibilité de notre dispositif, nous avons effectué plusieurs améliorations par rapport à la première version du système compact.

Tout d'abord, la conception du système a été modifiée pour optimiser l'alignement optique. On a d'abord figée la position de la lentille bille. Nous avons ensuite placé le laser et le QTF sur deux platines de translation XYZ indépendantes. La cellule de gaz, dont la dimension a été réduite de manière significative à 25 x 25 x 16 mm, ne comporte que le QTF. Ainsi, il est possible d'optimiser l'alignement optique tout en mesurant un signal QEPAS. Les modifications du design impliquent une modification des distances entre les éléments. La distance laser-lentille bille et la distance lentille bille – QTF sont respectivement de 1,9 mm et 15,5 mm. Avec ces distances, la taille maximale du spot laser entre les deux fourches du QTF a été estimée de 40 μm.

Le nouveau design du système est présenté dans la Figure 19 :

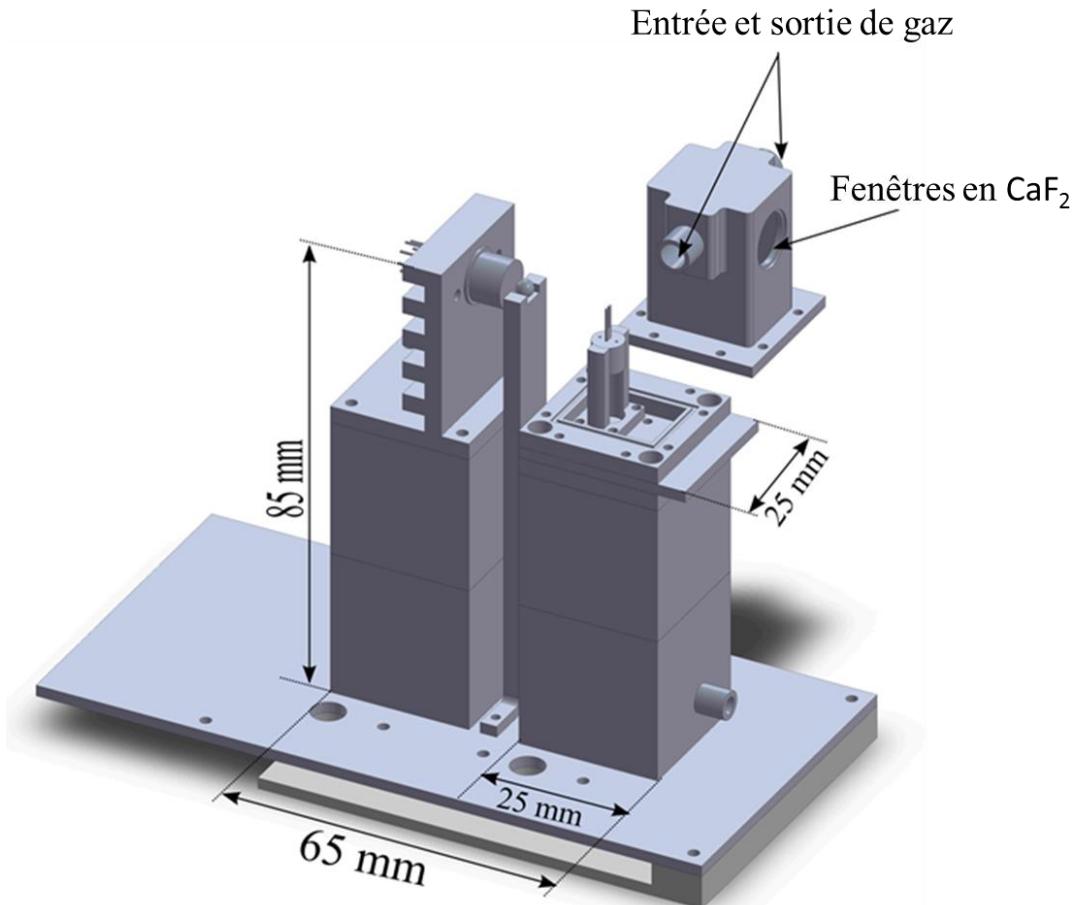


Figure 19 : Seconde version du système QEPAS compact : lentille bille fixée, diode laser et QTF placés sur deux platines de translation XYZ indépendantes.

Nous avons également changé la source laser utilisée sur le dispositif. On emploie un laser DFB émettant à  $3,26\text{ }\mu\text{m}$ , moins puissant que la diode Fabry-Pérot, mais qui permet d'atteindre une raie d'absorption de  $\text{CH}_4$  beaucoup plus intense ( $\sigma=3067\text{cm}^{-1}$ ,  $S=2,13\cdot10^{-19}\text{cm}^{-1}/\text{molecule.cm}^{-2}$ ). Ce composant a été réalisé suivant la même technologie que celui utilisé précédemment pour détecter de l'éthylène. Ses caractéristiques électriques et optiques sont présentées dans la Figure 20. Dans l'intervalle de température de 287 à 295 K, sa température caractéristique ( $T_0$ ) est de 53 K. A  $18^\circ\text{C}$ , son courant de seuil laser est de 82 mA et sa puissance maximale par facette peut atteindre 3 mW pour un courant à 180 mA. Afin d'atteindre la raie d'absorption de  $\text{CH}_4$  citée ci-dessus, le laser doit être alimenté à environ 140 mA à une température de fonctionnement de  $18^\circ\text{C}$ . Dans ces conditions, la puissance émise est  $\sim 2\text{ mW}$ . La puissance optique utile déposée entre les deux fourches du QTF représente 32% de la lumière émise (0,6 mW) à cause de la perte de puissance et de l'absorption sur le trajet optique : 42% de la lumière est coupée par la géométrie de la lentille bille, et le matériau saphir de la lentille bille absorbe 16% de la lumière transmise. Ensuite, 8% de la lumière est absorbée par la fenêtre en  $\text{CaF}_2$  de la cellule de gaz.

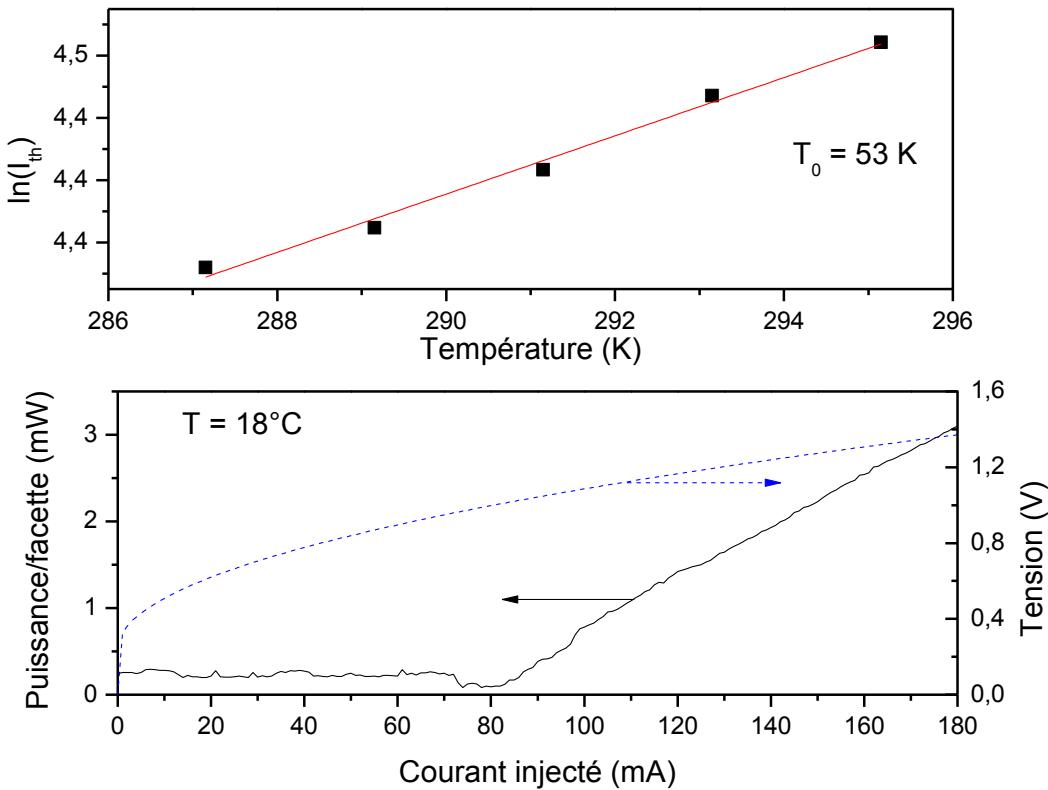


Figure 20 : Caractéristiques électriques et optiques de la diode laser émettant à 3260 nm

## 5.1 Conditions expérimentales

Le Tableau 3 présente un récapitulatif des paramètres caractéristiques pour réaliser les mesures de méthane à 3260 nm :

	Paramètres	Valeur
Diode laser	Nombre d'onde d'émission	$3067\text{cm}^{-1}$
	Température de fonctionnement ( $T$ )	$18^\circ\text{C}$
	Courant de base ( $I_b$ )	105 mA
	Largeur de la rampe de courant ( $I_{\text{rampe}}$ )	40 mA
	Fréquence de la rampe ( $f_{\text{rampe}}$ )	0,1 Hz
	Puissance utile ( $P_u$ )	0,6 mW
QTF	Facteur de qualité ( $Q$ )	10950
	Fréquence de résonance ( $f_0$ )	32744 Hz
Modulation	Fréquence de modulation ( $f_m$ )	16372 Hz
	Amplitude de modulation( $V_m$ )	3 V
Pression ( $P$ )		1 atm
Force de raie d'absorption ( $S$ )		$2,13 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/\text{mol.cm}^2$
Temps d'intégration		10 s

Tableau 3 : Paramètres électriques imposés pour les mesures de méthane à 3260 nm.

## 5.2 Résultats

On a tout d'abord réalisé une série de mesures dans laquelle la cellule de gaz contenait le QTF seul afin de comparer les seuils de détection des deux versions du système QEPAS compact. On y a ensuite associé un micro-résonateur afin d'augmenter la détectivité du système.

### 5.2.1 Résultat sans micro-résonateur

La Figure 21a présente les signaux 2f QEPAS de différentes concentrations de méthane dilué dans l'azote sec. Les concentrations mesurées sont 1%, 1000, 500 et 100 ppmv.

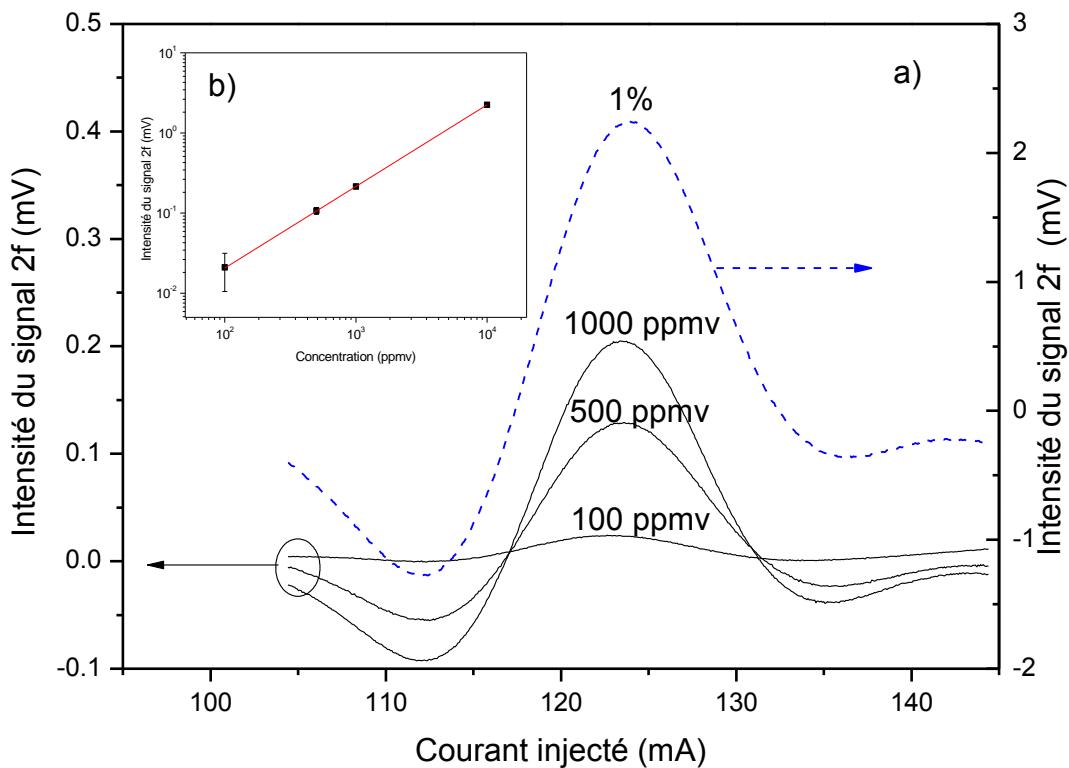


Figure 21 : Résultats de la mesure de CH<sub>4</sub> sans micro-résonateur. a) signaux 2f QEPAS des différentes concentrations mesurées. b) courbe de calibration.

La courbe de calibration présentée dans la Figure 21b montre une bonne linéarité entre l'amplitude du signal 2f QEPAS et la concentration mesurée.

La stabilité et la limite de détection du capteur sont évaluées et présentées dans la Figure 22 :

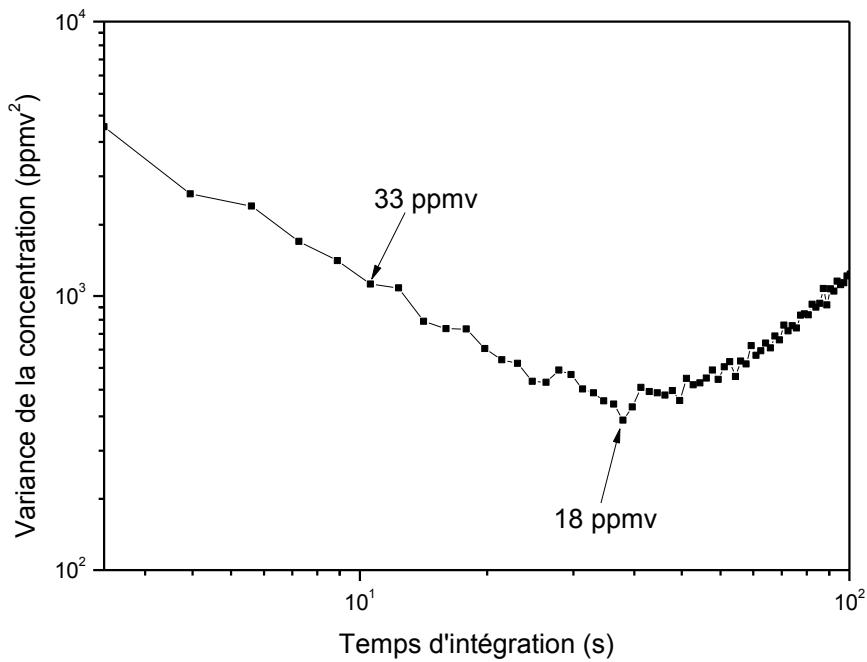


Figure 22 : Tracé de la variance d'Allan pour la mesure de 1% de CH<sub>4</sub> dilué dans l'azote.

D'après la mesure de la variance d'Allan, on a pu déterminer une limite de détection de 33 ppmv pour un temps d'intégration de 10 s (**NNEA** =  $1,07 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ , pour  $\alpha_{\min} = 1,69 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,  $\Delta f = 8,92 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$  et  $P_u = 0,6 \text{ mW}$ ). Tandis que la limite de détection correspondant au temps d'intégration optimal de 34 s est déterminée à 18 ppmv (**NNEA** =  $1,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ , pour  $\alpha_{\min} = 9,24 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,  $\Delta f = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ Hz}$  et  $P_u = 0,6 \text{ mW}$ ).

De la comparaison entre la sensibilité de détection des deux versions du capteur compact, on peut observer que la limite de détection de la deuxième version a été améliorée seulement d'un facteur ~12 (33 ppmv contre 388 ppmv). Ceci s'explique par la faible puissance de la diode laser DFB qui limite ici le signal photoacoustique. En effet, la raie d'absorption mesurée à 3,26 μm ( $S = 2,13 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1}/\text{mol.cm}^2$ ) est 100 plus intense que celle mesurée à 2,3 avec la diode laser Fabry-Pérot ( $S = 2,06 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/\text{mol.cm}^2$ ), mais la puissance de celle dernière (4,2 mW) est 7 fois plus importante que celle de la diode laser DFB (0,6 mW). Le rapport résultant est donc de 14, ce qui est tout à fait compatible avec les résultats obtenus.

### 5.2.2 Résultat avec 1 micro-résonateur

Afin d'augmenter la détectivité en conservant la compacité du système, nous avons dessiné une nouvelle monture pour le QTF permettant d'ajouter un micro-résonateur (Figure 23a) de longueur et de diamètre interne respectivement de 4,4 mm et 0,5 mm. Lors de l'utilisation d'un seul mR, le mR est normalement placé devant le QTF dans la direction de propagation du faisceau laser [9]. Dans notre cas, si on place le mR devant le QTF, d'après le

résultat de la simulation réalisée sous Mathcad pour la distance laser-lentille bille et la distance lentille bille-QTF choisies, la taille du faisceau laser en entrée du mR ( $\sim 3$  mm) sera plus grande que le diamètre interne du mR (0,5 mm). Nous avons donc décidé de placer le mR juste derrière le QTF avec une courte distance de 50  $\mu\text{m}$  (Figure 23b). Dans ce cas, la taille du faisceau laser en entrée du mR est inférieure au diamètre interne du mR mais celle en sortie du mR est plus grande que le diamètre interne du mR. Le faisceau laser est tronqué par le mR en sortie.

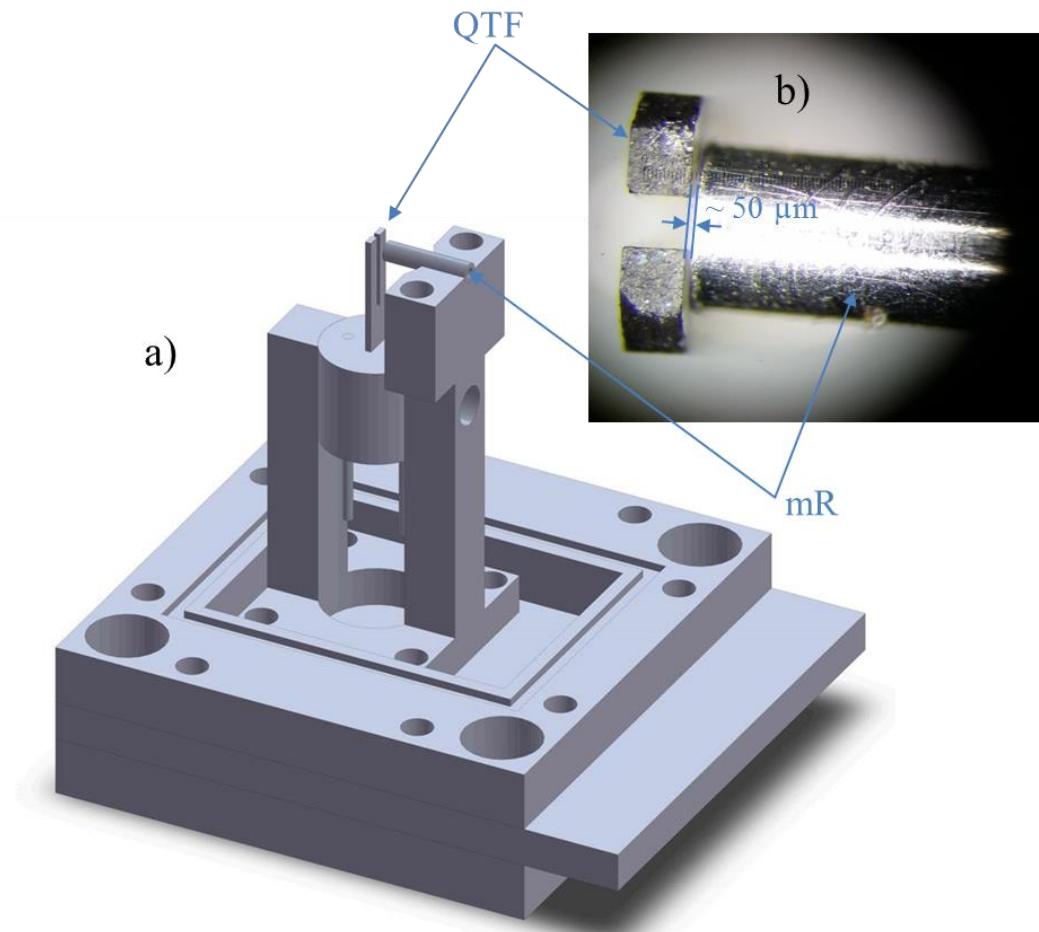


Figure 23 : Nouvelle monture du QTF. a) Design de la monture du QTF sous Solidworks. b) distance QTF – mR mesurée au microscope.

Les nouveaux résultats obtenus lors de la mise en place d'un micro-résonateur sont présentés respectivement dans la Figure 24 et la Figure 25.

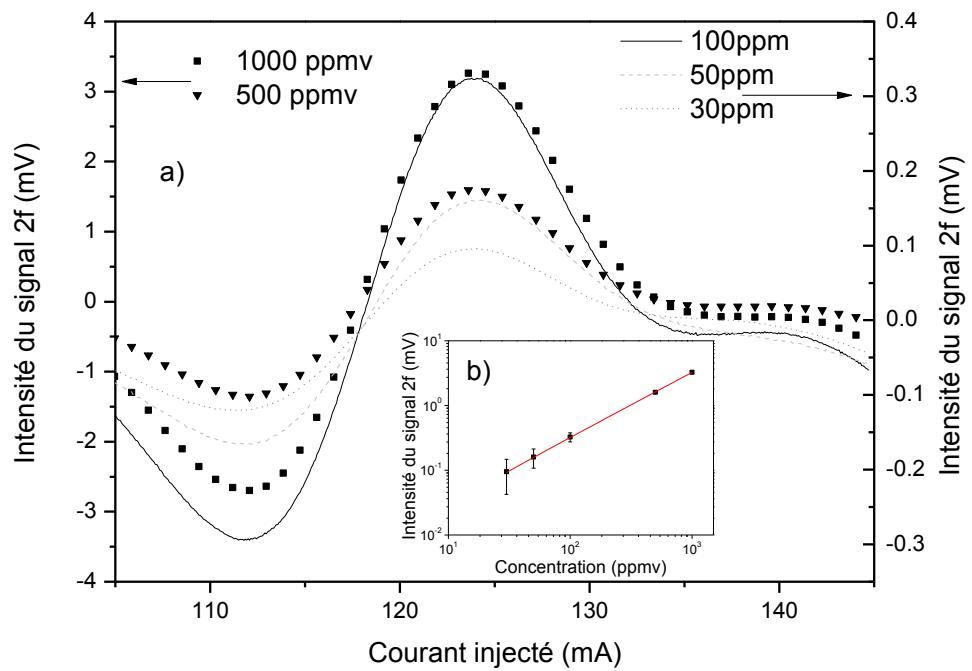


Figure 24 : Résultats de la mesure de CH<sub>4</sub> avec micro-résonateur. a) signaux 2f QEPAS des différentes concentrations mesurées. b) courbe de calibration.

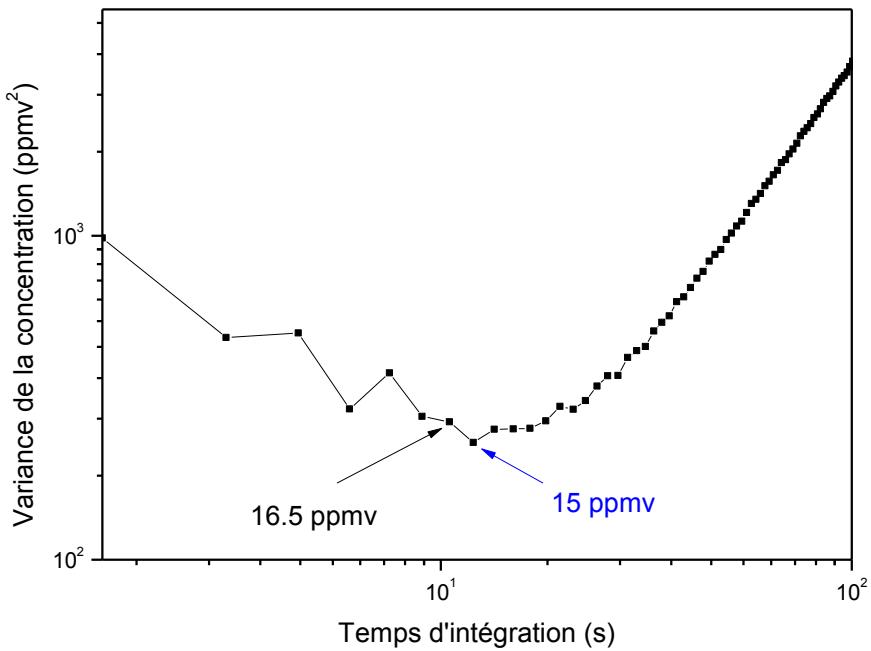


Figure 25 : Résultats de la mesure de la variance d'Allan pour 1% de CH<sub>4</sub> avec un micro-résonateur.

La Figure 24a présente l'amplitude du signal 2f QEPAS de différentes concentrations mesurées (1000 ppmv à 30 ppmv) en fonction du courant injecté. La mise en place d'un micro-résonateur permet d'augmenter l'amplitude du signal QEPAS détecté d'un facteur de l'ordre de 16 mais le fait que le faisceau laser soit tronqué, comme expliqué précédemment, implique également l'augmentation du bruit d'un facteur  $\sim 8$ . Le rapport du signal sur bruit (SNB) obtenu n'est finalement que  $\sim 2$ . La Figure 24b montre une bonne linéarité entre l'amplitude du signal QEPAS enregistré et la concentration de CH<sub>4</sub> mesurée.

Les nouvelles limites de détection obtenue sont présentées dans la Figure 25. Elles sont estimées de 16,5 ppmv pour 10 s (**NNEA=5,39.10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>** pour  $\alpha_{\min} = 8,48 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>,  $\Delta f = 8,93 \cdot 10^{-3}$  Hz et  $P_u = 0,6$  mW) et 15 ppmv pour 12 s (**NNEA=5,23.10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>** pour  $\alpha_{\min} = 7,71 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>,  $\Delta f = 7,81 \cdot 10^{-3}$  Hz et  $P_u = 0,6$  mW).

## 6. Evaluation de deux version du système QEPAS compact réalisé

Nous avons présenté le développement de deux versions du système QEPAS compact pour la mesure de méthane en employant respectivement une diode laser Fabry-Pérot (FP) émettant à 2,3 μm puis une diode laser DFB émettant à 3,26 μm. La première délivre une puissance 7 fois plus élevée que la seconde mais la force de raie d'absorption de méthane à 3,26 μm est 100 fois plus intense que celle à 2,3 μm. Combinées à l'utilisation d'un micro-résonateur et la possibilité d'optimiser l'alignement optique sur le signal QEPAS, la seconde version du système QEPAS compact nous a permis d'obtenir une meilleure limite détection de 15 ppmv pour un temps d'intégration de 12 s (NNEA à 7,26.10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>.W.Hz<sup>-1/2</sup>).

Actuellement, la valeur du NNEA et la limite de détection de CH<sub>4</sub> obtenues sont moins bonnes que celles reportées dans littérature [12]–[16]. Ceci s'explique par deux raisons principales : nous utilisons une diode laser bien moins puissante (< 1 mW) que celles reportées et nous n'utilisons qu'un seul micro-résonateur au lieu de deux.

Cependant, notre système présente un fort avantage concernant la compacité, puisqu'il est bien plus compact que tous les autres systèmes utilisant des diodes laser non fibrées. Par ailleurs, la grande flexibilité de notre dispositif permettrait d'y placer n'importe quelle autre source laser.

Pour que notre système puisse être opérationnel sur le terrain, il reste néanmoins encore à développer la miniaturisation de la partie électronique qui permet l'alimentation du laser, sa régulation thermique, la modulation, la détection ainsi que le traitement du signal QEPAS. Cependant les fonctions électroniques utilisées sont très simples et ne présentent aucune difficulté de miniaturisation.

## 7. Conclusion

Ce chapitre a présenté les différents démonstrateurs QEPAS réalisés au cours de cette thèse.

Le premier démonstrateur est un banc de mesure dédié à l'éthylène, une hormone gazeuse importante impliquée dans plusieurs processus essentiels à la vie des plantes [17]–[20]. La limite de détection de notre capteur est de 63 ppmv pour un temps d'intégration de 25 s.

Le second démonstrateur est un banc compact dédié à la mesure du méthane qui est considéré comme le 2<sup>ème</sup> gaz à effet de serre en importance après le CO<sub>2</sub> et qui contribue considérablement au réchauffement de la planète. Une limite de détection de 15 ppmv de CH<sub>4</sub> pour un temps d'intégration de 12 s a été obtenue avec notre capteur.

Le principal facteur limitant la détectivité des deux types de démonstrateurs développés est la puissance des sources employées. Avec des sources plus puissantes, certains laboratoires ont pu obtenir des limites de détection plus basses [5], [12]–[16]. Cependant, nous avons pu obtenir les seuils de mesure les plus bas possibles avec les sources dont nous disposons et maitrisons parfaitement tous les systèmes développés. Il faut garder en tête les deux aspects suivants :

- Dans le cas de la mesure de l'éthylène, notre objectif était la mesure du ppmv, pour des applications agronomiques. Si la source employée pendant cette thèse ne nous a pas permis d'atteindre tout à fait cette limite, le système développé a été largement validé et a montré sa stabilité au cours des différentes mesures de variances d'Allan réalisées. Le changement simple de la source permettrait d'atteindre le ppmv sans grande difficulté.
- Dans le cas de la mesure de méthane, l'objectif était de proposer une nouvelle version de capteur QEPAS, plus compacte, dans laquelle la source laser se trouvait beaucoup plus proche du diapason à quartz que dans les dispositifs existants actuellement. Les difficultés de conception : contraintes mécaniques, micro-positionnement, régulation du laser, contraintes optiques ont toutes été étudiées et nous ont permis de proposer un dispositif dans lequel il est possible de placer tout type de diode laser commerciale montée dans des supports type T0xx (dimensions de 5 à 10 mm environ, avec ou sans peltier intégré). La limite de détection est là encore fortement liée à la puissance intrinsèque de la source employée.

Pour chacun des 2 dispositifs mis au point, l'avenir permettra de tester différentes sources; par exemple des DFB à couplage par l'indice nouvellement réalisés à l'IES et donnant une puissance optique plus élevée que les DFB à couplage complexe employés dans cette thèse. Des lasers à cascade quantiques pourraient aussi être utilisés avec grand profit.

## Références

- [1] M. Jahjah, “Mise au point d’un système innovant de spectroscopie d’absorption multigaz par diode laser accordable dans le moyen infrarouge,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2011.
- [2] R. Arndt, “Analytical line shapes for Lorentzian signals broadened by modulation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 8, pp. 2522–2524, 1965.
- [3] J. Reid and D. Labrie, “Applied Physics Second-Harmonic Detection with Tunable Diode Lasers - Comparison of Experiment and Theory \*,” *Appl. Phys. B*, vol. 26, no. 3, pp. 203–210, 1981.
- [4] A. Vicet, “Etude et réalisation d’un analyseur multigaz à diodes lasers accordables,” Thèse à l’Université Montpellier II, 2001.
- [5] S. Schilt, A. A. Kosterev, and F. K. Tittel, “Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene sensor,” *Appl. Phys. B*, vol. 95, no. 4, pp. 813–824, Dec. 2008.
- [6] P. Patimisco, G. Scamarcio, F. K. Tittel, and V. Spagnolo, “Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review.,” *Sensors (Basel).*, vol. 14, no. 4, pp. 6165–206, Jan. 2014.
- [7] L. Naehle, S. Belahsene, M. V. 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  $\mu\text{m}$  wavelength range around room temperature,” *Electron. Lett.*, vol. 47, no. 1, pp. 46–47, 2011.
- [8] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. Chris Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, K. Chance, E. A. Cohen, L. H. Coudert, V. M. Devi, B. J. Drouin, A. Fayt, J. M. Flaud, R. R. Gamache, J. J. Harrison, J. M. Hartmann, C. Hill, J. T. Hodges, D. Jacquemart, A. Jolly, J. Lamouroux, R. J. Le Roy, G. Li, D. A. Long, O. M. Lyulin, C. J. Mackie, S. T. Massie, S. Mikhailenko, H. S. P. Müller, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. Perevalov, A. Perrin, E. R. Polovtseva, C. Richard, M. A. H. Smith, E. Starikova, K. Sung, S. Tashkun, J. Tennyson, G. C. Toon, V. G. Tyuterev, and G. Wagner, “The HITRAN2012 molecular spectroscopic database,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 130, pp. 4–50, Nov. 2013.
- [9] H. Yi, W. Chen, X. Guo, S. Sun, K. Liu, T. Tan, W. Zhang, and X. Gao, “An acoustic model for microresonator in on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy,” *Appl. Phys. B*, vol. 108, no. 2, pp. 361–367, Apr. 2012.
- [10] Q. Gaimard, L. Cerutti, R. Teissier, and A. Vicet, “Distributed feedback GaSb based laser diodes with buried grating,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 16, p. 161111, Apr. 2014.
- [11] “Propriétés techniques rubis-saphir de synthèse.” [Online]. Available: <http://www.robellaz.ch/web/index.php?l=FR&p=7>.

- [12] A. A. Kosterev, Y. A. Bakhirkin, F. K. Tittel, S. McWhorter, and B. Ashcraft, “QEPAS methane sensor performance for humidified gases,” *Appl. Phys. B*, vol. 92, no. 1, pp. 103–109, May 2008.
- [13] A. A. Kosterev, L. Dong, D. Thomazy, F. K. Tittel, and S. Overby, “QEPAS for chemical analysis of multi-component gas mixtures,” *Appl. Phys. B*, vol. 101, no. 3, pp. 649–659, Sep. 2010.
- [14] M. Jahjah, S. Belahsene, L. Nähle, M. Fischer, J. Koeth, Y. Rouillard, and A. Vicet, “Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with a 3.38 μm antimonide distributed feedback laser.,” *Opt. Lett.*, vol. 37, no. 13, pp. 2502–4, Jul. 2012.
- [15] L. Dong, J. Wright, B. Peters, B. A. Ferguson, F. K. Tittel, and S. McWhorter, “Compact QEPAS sensor for trace methane and ammonia detection in impure hydrogen,” *Appl. Phys. B*, vol. 107, no. 2, pp. 459–467, May 2012.
- [16] M. Jahjah, W. Ren, P. Stefański, R. Lewicki, J. Zhang, W. Jiang, J. Tarka, and F. K. Tittel, “A compact QCL based methane and nitrous oxide sensor for environmental and medical applications.,” *Analyst*, vol. 139, no. 9, pp. 2065–2069, Jan. 2014.
- [17] F. Vandenbussche, I. Vaseva, K. Vissenberg, and D. Van Der Straeten, “Ethylene in vegetative development : a tale with a riddle,” *New Phytol.*, vol. 194, no. 4, pp. 895–909, 2012.
- [18] J. C. Pech, M. Bouzayen, and A. Latché, “Climacteric fruit ripening: Ethylene-dependent and independent regulation of ripening pathways in melon fruit,” *Plant Sci.*, vol. 175, no. 1–2, pp. 114–120, 2008.
- [19] L. A. Chaves Soares and P. C. De Mello-Farias, “Ethylene and fruit ripening : From illumination gas to the control of gene expression , more than a century of discoveries,” *Genet. Mol. Biol.*, vol. 515, no. 3, pp. 508–515, 2006.
- [20] N. M. Villarreal, C. A. Bustamante, P. M. Civello, and G. A. Martínez, “Effect of ethylene and 1-MCP treatments on strawberry fruit ripening.,” *J. Sci. Food Agric.*, vol. 90, no. 4, pp. 683–9, Mar. 2010.







## Conclusion générale



Ce travail de thèse avait pour l'objectif l'étude et le développement d'un dispositif compact, sensible et efficace permettant d'effectuer une mesure *in-situ*, en temps réel de traces de gaz. Ce système est basé sur la spectroscopie photoacoustique par quartz (QEPAS) qui est l'une des techniques de la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables (SDLA). Le but était de détecter et mesurer une faible concentration de molécules d'éthylène et de méthane en employant les diodes laser à base d'antimonure, émettant autour de 2,3 et 3,3  $\mu\text{m}$  et fabriquées par notre équipe à l'IES. Ces gaz ont été choisis puisque le méthane est un polluant dangereux (gaz à effet de serre) qui contribue considérablement au réchauffement de la planète et que l'éthylène est un gaz intérêt pour l'industrie agroalimentaire, notamment pour la production, le transport et le stockage des fruits et légumes.

Le premier chapitre a présenté le contexte de l'étude et le choix de la technique utilisée pour réaliser les dispositifs. Une recherche sur les principales sources émettrices de méthane et d'éthylène, ainsi que l'intérêt de la détection de ces deux espèces gazeuses ont été proposés. La détection de traces de gaz peut être effectuée par plusieurs techniques, optique ou non, mais la spectroscopie d'absorption par diodes laser accordables, basée sur la mesure d'absorption de la lumière par des molécules gazeuses à analyser, est la technique la plus adaptée aux critères demandés : sélective, sensible, capable d'effectuer une mesure directe en temps réel et *in-situ*. Le principe de base de la SDLA et les éléments spectroscopie ont été ensuite décrits. Certaines méthodes issues de la SDLA, utilisant une cavité optique résonante ou pas, et des détections purement optiques ou acoustiques, ont été également comparées et discutées en termes de sensibilité et de mise en œuvre.. La méthode QEPAS, une dérivée de la spectroscopie photoacoustique (PAS), a été choisie parce qu'elle présente de très bonnes performances avec l'avantage d'une meilleure compacité. Elle est basée sur l'utilisation d'un simple diapason à quartz (QTF) comme transducteur acoustique résonant universel.

Le deuxième chapitre a décrit les sources lasers accordables utilisées dans la technique SDLA. Après une brève présentation du fonctionnement des diodes laser, l'état de l'art des diodes laser infrarouge pour la spectroscopie de gaz et sa technique fabrication ont été présentés. On s'est intéressé particulièrement aux diodes laser à puits quantiques en GaInAsSb, émettant autour de 2,3  $\mu\text{m}$  et de 3,3  $\mu\text{m}$ , qui seront utilisés dans les bancs de mesures développées dans le chapitre 4. Pour pouvoir être employées sur des systèmes de détection de gaz, les diodes laser doivent présenter un certain nombre de propriétés bien spécifiques, telles que : un fonctionnement en régime continu et à température ambiante, une émission monomode ( $\text{SMSR} > 22\text{dB}$ ) et une accordabilité suffisamment grande ( $\Delta\lambda \sim$  quelques GHz). Différentes méthodes de caractérisation (électrique, optique et spectrale) permettant de vérifier les propriétés de la diode laser ont été donc présentées.

Dans le chapitre 3, une explication détaillée de la technique QEPAS a été présentée. La technique QEPAS exploite l'effet photoacoustique et consiste en la mesure d'une onde sonore générée suite à l'absorption d'une onde électromagnétique modulée à l'aide d'un diapason à quartz. Une étude sur l'effet des relaxations moléculaires permettant de comprendre les facteurs garants d'une bonne efficacité de génération d'une onde sonore a été donc présentée. Le fonctionnement du QTF a également été décrit. Un modèle électrique du QTF a été

proposé et sa réponse expérimentale, permettant de comprendre l'influence de la pression du gaz mesuré sur les propriétés de résonance du QTF, ont été ensuite montrés. Afin de mieux comprendre les phénomènes acousto-optiques entrant en jeu dans la méthode de mesure QEPAS, une modélisation réalisée sous Mathcad et Comsol permettant de quantifier le courant généré par le QTF lorsque ce dernier est excité par une onde acoustique générée optiquement, a été aussi exposée. La sensibilité d'un système QEPAS peut être améliorée d'un facteur de 20 à 40 lorsque le QTF est associé avec un micro-résonateur (mR). Différentes configurations du système spectrophones (QTF + mR), « on-beam » et « off-beam », utilisées dans les techniques QEPAS ont été alors présentées. Un modèle théorique permettant d'optimiser la longueur du micro-résonateur dans chaque configuration a été donné. Ce modèle montre que la longueur optimale du micro-résonateur dépend de son diamètre interne, de la fréquence de résonance du QTF et de la vitesse du son dans le milieu gazeux. Un récapitulatif donnant la région spectrale de travail et les sensibilités obtenues pour différentes espèces gazeuses mesurées par la QEPAS a été présenté. Enfin, une comparaison entre plusieurs techniques spectroscopiques actuelles a été montrée afin de mettre en concurrence la technique QEPAS en se basant sur l'analyse de critères objectifs.

Le chapitre 4 a présenté les différents démonstrateurs QEPAS réalisés au cours de cette thèse. Le premier dispositif développé, nommé le banc QEPAS prototype, avait pour but de démontrer la faisabilité de la détection d'éthylène avec une diode laser DFB émettant à 3,325 µm. Une mesure de l'émission de l'éthylène par un échantillon biologique réel (une pomme) a été montré. Ce capteur a permis d'obtenir une limite de détection de 63 ppmv pour un temps d'intégration de 25 s ( $NNEA=3,1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ). Le second dispositif est un banc compact dédié à la mesure du méthane. Les deux versions de ce banc compact ont été ensuite présentées. La première version fonctionne avec une diode laser Fabry-Pérot émettant à 2,3 µm, tandis que la deuxième est utilisée avec une diode laser DFB émettant à 3,26 µm. Le changement de la longueur d'onde de travail a permis d'améliorer la sensibilité de mesure du dispositif car la force de raie du méthane à 3,26 µm est beaucoup plus intense que celle à 2,3 µm. La limite de détection du méthane sur notre capteur compact est de 15 ppmv pour un temps d'intégration de 12 s ( $NNEA=5,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ). La limite de détection obtenue pour la mesure d'éthylène et du méthane sur les deux dispositifs développés est moins bonne que celle trouvée dans littérature mais le facteur limitant la détection est la puissance des sources employées. Le passage à sources plus puissante, telles que les diodes laser DFB à couplage par l'indice nouvellement réalisés à l'IES ou des lasers à cascade quantiques, permettrait d'améliorer la sensibilité des systèmes développés.

Pour avoir un dispositif complètement opérationnel sur le terrain, quelques travaux restent à faire, portant notamment sur la miniaturisation de l'électronique de pilotage et de détection, mais ces parties, simples, ne poseront pas de problème particulier. Des mesures sur des échantillons de méthanisation sont envisagées pour les mois à venir : le destin des démonstrateurs est maintenant de réaliser des mesures sur des échantillons plus réalistes que des dilutions de laboratoire. Ce travail de thèse a permis de proposer une nouvelle version de capteur QEPAS, plus compacte que des dispositifs existants actuellement utilisant la même technique. Dans ces dispositifs, il est possible de placer tout type de diode laser commerciale

montée dans des supports type T0xx (dimensions de 5 à 10 mm environ, avec ou sans peltier intégré) : on pourra ainsi envisager des mesures d'autres espèces gazeuses par un simple changement de source.



## Résumé

Le besoin d'analyse de gaz à l'état de traces s'est accentué ces dernières années en raison des préoccupations du public et de l'industrie sur des questions telles que le contrôle des émissions de polluants atmosphériques, la surveillance de l'environnement au sens large, la santé et la sécurité au travail. Il est donc nécessaire de posséder des instruments de détection sélectifs, sensibles et capables d'effectuer une mesure directe en temps réel. La fiabilité des systèmes de mesure est également un critère important et, selon l'application envisagée, s'ajoute aussi le besoin de miniaturisation pour aller vers des microsystèmes permettant le développement de dispositifs portables pour des opérations sur site.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit est situé dans ce contexte et porte sur l'étude et la mise au point d'un système sensible, efficace et assez simple à mettre en œuvre permettant de réaliser des mesures de traces de gaz sélectives, en temps réel et *in-situ*. Ce système est basé sur la spectroscopie d'absorption par quartz (QEPAS, Quartz Enhanced PhotoAcoustic Spectrocopy) qui consiste en la mesure d'une onde acoustique générée après la relaxation non-radiative des molécules excitées par l'absorption de la lumière modulée émise par des diodes laser accordables, à l'aide d'un diapason à quartz (QTF). Le fonctionnement des sources lasers accordables et du QTF ainsi que différentes configurations du spectrophone (association du micro-résonateur et du QTF) utilisés dans cette technique QEPAS sont détaillés. Une modélisation de l'onde acoustique et de la réponse du capteur est également proposée. Deux dispositifs ont été réalisés. Le premier, nommé banc QEPAS prototype, est dédié à la mesure de l'éthylène avec une diode laser DFB émettant à 3,32 µm. Le second dispositif est une nouvelle version de capteur QEPAS, plus compacte que des dispositifs existant actuellement, dans laquelle il est possible de placer tout type de diode laser commerciale montée dans des supports de type T0xx. Ce banc compact est utilisé pour la mesure de méthane avec notamment une diode laser DFB émettant à 3,26 µm.

**Mots clés :** Spectroscopie photoacoustique par quartz, effet piézoélectrique, diode laser accordable, analyse de gaz, méthane, éthylène

## Abstract

The need for trace gas analysis has increased in recent years due to an important concern of the public and industry on issues such as the control of emissions of air pollutants, environmental monitoring, health and security. It is therefore necessary to have the trace gas sensors able of high selectivity, sensitivity and a direct measurement in real time. The reliability of the measurement systems is also an important criterion, depending on the intended application, the need to move towards miniaturization of microsystems for the development of portable devices for on-site operations is also interesting.

This thesis is in this context and focuses on the study and development of a sensitive, efficient and simple setup to make selective, *in-situ* and in real time measurements of trace gases. This system is based on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) which consists on the measurement of an acoustic wave generated by the non-radiative relaxation of the excited molecules after light absorption, with a quartz tuning fork (QTF). The operation of tunable laser sources, of QTF and different spectrophone configurations (combination of the micro-resonator and QTF) used in QEPAS technique are detailed. A model of the acoustic wave and the response of the sensor are also proposed. Two devices have been designed. The first one is a QEPAS prototype bench, dedicated to the measurement of ethylene with a DFB laser diode emitting at 3.32 µm. The second device is a new version of QEPAS sensor that is more compact than the currently existing devices and where it is possible to place any type of commercial laser diode. This compact bench is used for methane measurement with a DFB laser diode emitting at 3.26 µm.

**Keywords:** QEPAS, piezoelectric effect, laser, gas detection, methane and ethylene