

Développement d'un détecteur optique de gaz intégré sur puce

Sergio NICOLETTI, Mickael BRUN, Pierre LABEYE
CEA-Leti MINATEC Campus, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9
Mathieu CARRAS
III-V Lab, 1 avenue Augustin Fresnel, 91767 Palaiseau
sergio.nicoletti@cea.fr

La gestion des émissions industrielles et le contrôle de la pollution de l'air sont aujourd'hui des « impératifs » visant à augmenter la qualité de vie aussi bien du point de vue de la santé publique que du confort. Des moyens importants ont été déployés pour y parvenir avec une volonté forte des pouvoirs publics de s'attaquer aux problèmes de santé environnementale et, pour l'habitat résidentiel, de la consommation énergétique. Les principales avancées technologiques visent aujourd'hui la réalisation d'appareils de mesure permettant de détecter les principaux polluants efficacement et à moindre coût.

Dans ce contexte, la détection optique offre un certain nombre d'avantages et notamment celui d'adresser spécifiquement les molécules d'intérêt par le choix de la longueur d'onde de la source. En effet, chaque molécule possède un spectre d'absorption distinct qui représente une « signature » unique du composé chimique. Le choix d'une raie ou d'une bande caractéristique du spectre permet donc d'identifier la présence d'un gaz donné et d'en estimer la concentration.

Nous présenterons ici une nouvelle approche développée conjointement au CEA-Leti et au III-V Lab visant la réalisation d'une source intégrée multi-longueur d'onde à base de lasers à cascade quantique (QCL), couplés à un capteur de gaz miniaturisé. L'émission des sources QCL se situe dans la bande 3-10 μm où l'absorption des gaz polluants est usuellement maximale, ce qui permet la réalisation de capteurs à très hautes performances.

Détecter des traces de polluants

Un problème de santé publique

La pollution atmosphérique est actuellement un problème environnemental important. Les nombreux agents chimiques identifiés dans l'air en milieu ur-

bain et périurbain ont un impact direct sur l'environnement, et/ou sur la santé des personnes. Parmi les polluants les plus souvent mentionnés, citons les gaz à effet de serre – CO_2 , CH_4 , NO_x , O_3 , CFC, etc. – ou certains composés chimiques toxiques souvent présents dans les émissions industrielles – l'ammoniacque, les anhydrides sulfureux, l'acide sulfurique ou BTEX. Les recommandations de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) sur les niveaux de pollution acceptables concernent uniquement l'air extérieur tandis que de nombreuses études mentionnent des niveaux de pollution 10 à 20 fois plus élevées (selon les polluants) à l'intérieur des bâtiments. La surveillance des niveaux de pollution dans les espaces confinés est donc une thématique en devenir.

Un marché en constante évolution

Par conséquent, le marché des technologies consacrées à la détection de gaz sous forme de traces est en pleine expansion aussi bien pour la pollution atmosphérique que pour le contrôle de la qualité de l'air dans les bâtiments, avec des taux de croissance annuels bien supérieurs à 10 % par an [1].

La détection de ces agents chimiques nécessite le développement d'une nouvelle famille de capteurs flexibles et adaptables à une plus grande variété de pol-

luants. Les caractéristiques principales de ces nouveaux capteurs sont : une sensibilité très élevée permettant la mesure de concentrations de polluants en traces (jusqu'à quelques parts par milliard - ppb), une grande rapidité de mesure pour effectuer l'acquisition en quelques secondes typiquement, la modularité et la flexibilité du système de détection permettant d'adresser plusieurs espèces chimiques simultanément en fonction de l'application visée, et enfin les dimensions qui doivent être impérativement compatibles avec un système portatif fonctionnant indifféremment à l'extérieur et dans les espaces confinés.

La détection par spectroscopie optique

Parmi les différentes méthodes existantes, la détection de gaz par spectroscopie optique est une technologie robuste et bien établie, permettant la mesure d'espèces chimiques sous forme de traces. Chaque molécule ayant un spectre infrarouge (IR) unique, cette technique bénéficie d'une grande sélectivité, couplée à des sensibilités élevées qui progressent parallèlement au développement des sources laser de plus en plus performantes. Aujourd'hui, les diodes laser accordables sur une plage allant de 0,7 à 2,5 μm et leurs systèmes spectroscopiques associés (*tunable diode laser spectroscopy*, TDLS) sont

largement déployés dans un grand nombre d'applications industrielles pour le contrôle des émissions, le contrôle de procédés et la détection de polluants. À titre d'exemple (figure 1), citons les systèmes spectroscopiques pour la détection des hydrocarbures utilisés sur les installations pétrolières offshore réalisés par Norsk Elektro Optikk. La robustesse des sources de type « état solide » utilisées permet une durée de vie de plusieurs années sans aucun besoin de calibration.



Figure 1. Système portable de détection de gaz commercialisé par Norsk Elektro [2].

Vers des systèmes miniaturisés

Les inconvénients des systèmes actuels

Malgré leurs performances, ces systèmes montrent des inconvénients notables qui freinent considérablement leur plus large utilisation :

- la nécessité d'utiliser un laser pour chaque molécule d'intérêt dans le cas des molécules simples comme CO, CO₂ ou CH₄, ou une source largement accordable pour les molécules complexes comme celles présentant des propriétés explosives ;
- la taille moyenne des systèmes couramment commercialisés (~20 litres, ~20 kilogrammes) qui les rend transportables et non réellement portables ;
- la bande d'émission des diodes laser typiquement limitée au proche IR et ne permettant d'adresser que des raies d'absorption peu intenses.

Si le TDLS semble être une solution prometteuse pour la détection de gaz en

traces, des avancées technologiques majeures sont encore nécessaires afin de rendre cette technique flexible et capable de détecter plusieurs espèces chimiques dans un système complètement portable.

Les recherches en cours

Depuis 2009, le CEA-Leti et le III-V Lab développent conjointement un capteur miniaturisé basé sur une source laser à cascade quantique (QCL), multi-longueurs d'onde accordable, un circuit photonique IR et un détecteur photoacoustique. À terme, ces composants seront intégrés sur une même puce de silicium pour constituer un capteur de quelques cm² seulement. La figure 2 montre une vue d'artiste des composants constituant le dispositif et de leur agencement mutuel dans le capteur intégré.

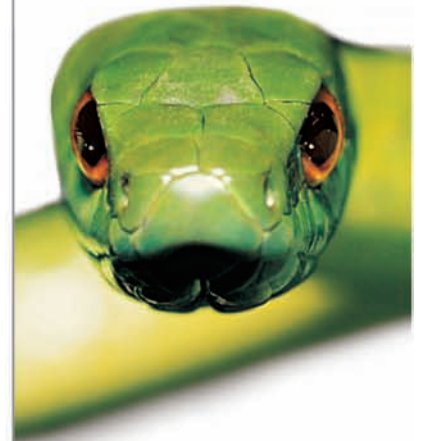
L'approche proposée vient de la compilation de concepts et de résultats expérimentaux préliminaires présentés dans trois publications de Lee et al. [3], Soref [4], et Holthoff et al. [5] discutant respectivement la réalisation d'une source largement accordable, le concept de photonique intégrée moyen IR et la réalisation d'une cellule photo-acoustique MEMS.

La première étape vers la miniaturisation d'un système spectroscopique multi-gaz est la miniaturisation d'une source laser accordable dans le moyen IR. Avec l'invention du QCL, en 1994, la communauté spectroscopique a pensé que la solution ultime pour la détection de gaz était devenue disponible. En effet, les QCL se caractérisent par une émission dans la bande allant de 4 à 12 μm où les raies d'absorption vibratoires fondamentales des molécules de gaz sont plus intenses que leurs harmoniques dans le proche IR. Aujourd'hui, les sources QCL couvrent pratiquement l'ensemble du spectre moyen IR. Ces sources sont de plus disponibles commercialement aussi bien en version continues (CW) que pulsés et, comme le montre la figure 3, elles ont été utilisées pour détecter un grand nombre de composés volatils toxiques.

Grâce à la combinaison de QCL et de méthodes de détection à très haute sensibilité, la spectroscopie optique moyen IR peut répondre efficacement aux exigences rigoureuses de sensibilité et de



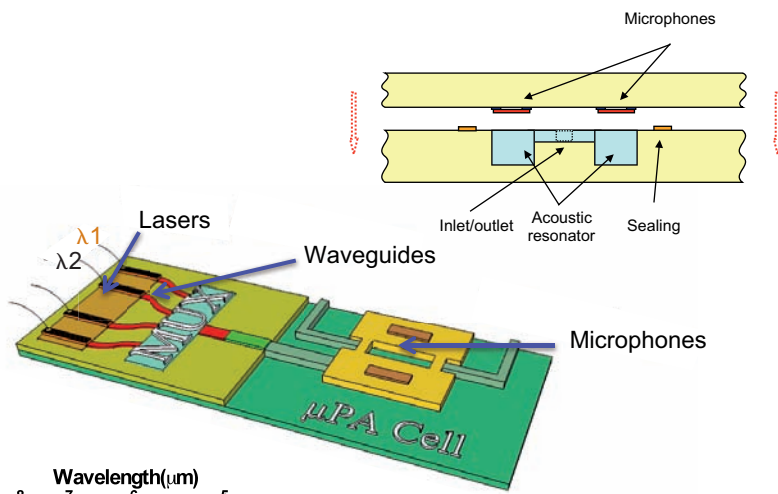
ATTENTION!
Haute
performance



Diodes Laser

**FLEXPOINT® -
Modules Laser**

Du Visible à l'Infrarouge
Nombreuses configurations
Selon vos besoins
Fiables et robustes



mande un alignement optique à chaque changement de la longueur d'onde de travail. Pour rendre ce type de source exploitable dans les systèmes de détection de gaz autonomes, la solution consiste à combiner la sortie de chaque source laser en utilisant un circuit photonique intégré approprié, capable de les multiplexer vers une sortie unique. Une telle source QCL multi-longueur d'onde peut être associée à un détecteur de type spectroscopique adéquat, éventuellement miniaturisé sur puce, pour en faire un capteur multi-gaz.

Un défi technologique

Cette approche est actuellement explorée conjointement par le CEA-Leti et le III-V Lab. Cependant, si d'un point de vue conceptuel cette association est simple et directe, un effort technologique très important est nécessaire pour mener à bien une telle intégration. Cela implique notamment le transfert et la mise en compatibilité des procédés de fabrication des sources QCL directement sur silicium, la mise en œuvre d'une filière technologique et la réalisation d'un ensemble de composants optiques intégrés pour la fabrication d'un circuit photonique sur Si et, pour terminer, la réalisation d'un détecteur spectroscopique compatible avec les technologies de micro et nano-fabrication.

Aujourd'hui, les sources QCL sont fabriquées par microstructuration des multicouches à base InAs/AISb constituant le milieu actif en utilisant des procédés spécifiques aux semi-conducteurs III-V.

La réalisation de ces sources sur substrat de silicium implique d'une part le transfert des couches actives de quelques microns d'épaisseur par collage moléculaire, et d'autre part leur structuration. Cette approche a déjà été validée sur des sources laser proche IR couramment utilisées pour les applications DataCom [6] et c'est un des objectifs prioritaires de la collaboration CEA-Leti/III-V Lab. Comme le montre le schéma de la figure 4, la réalisation d'une source intégrée est très ambitieuse et les enjeux sont multiples : couplage source/guide, transfert de l'empilement par collage, préservation

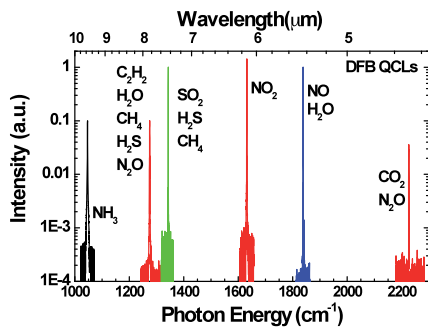


Figure 2. Capteur miniaturisé basé sur une source QCL multi-longueur d'onde accordable, un circuit photonique et un détecteur photoacoustique intégré sur la même puce de silicium.

bande d'émission à moins d'1 cm⁻¹ accordable sur 4–6 cm⁻¹ et elle s'adapte particulièrement bien à la miniaturisation et l'intégration dans un système sur puce en raison de sa compacité, de sa robustesse et de sa facilité d'utilisation.

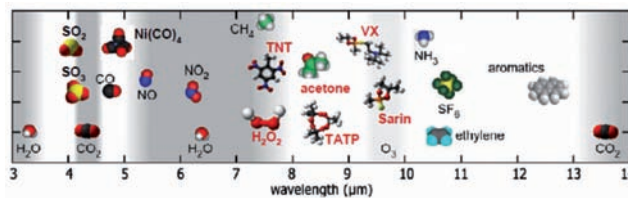
Récemment, Lee et al. ont proposé une source QCL multi-longueur d'onde, constituée d'une barrette de lasers DFB fonctionnant à différentes longueurs d'onde, réalisés à partir d'un seul empilement constituant le milieu actif [3]. Chaque laser possède une facette de sortie qui lui est propre, ce qui rend son utilisation dans les systèmes commerciaux difficile, et de-

sélectivité requises pour l'analyse de polluants dans l'air et dans les émissions industrielles.

L'intégration des différents composants

Les lasers à cascade quantique

Dans un laser QCL, le milieu actif est constitué de super réseaux de semi-conducteur III-V réalisés par épitaxie par jets moléculaires, technique nécessaire au contrôle fin de la structure de bande interdite de l'ensemble. Pour un empilement de matériau donné, le QCL peut couvrir une gamme spectrale jusqu'à 300 cm⁻¹ autour de la longueur d'onde nominale. Dans cette plage, la sélection en longueur d'onde du laser final est obtenue soit par l'intermédiaire d'une cavité résonante externe, soit par l'adjonction d'un réseau métallique sur la surface du milieu actif. Cette dernière technologie, couramment identifiée comme *distributed feedback* ou DFB, permet de limiter la



9–11.5 μm	
CWAs	Tabun (GA), Sarin (GB), Soman (GD), Cyclosarin (GF), VX, Triethyl phosphite, 2-diisopropylaminoethanol (DIPAE), 4-Dithiane, Lewisite, Nitrogen Mustard (H-N3), Sulfur Mustard (HD), Diisopropyl methylphosphonate (DIMP), Dimethyl methylphosphonate (DMMP), isononyl alcohol, Methylphosphonic difluoride (DIFLUOR)
TICs	Ammonia, Arisine, Boron trichloride, Ethylene oxide, Nitric acid
4–9 μm	
CWAs	Nitrogen Mustard (H-N3), Sulfur Mustard (HD), 4-Dithiane
TICs	Boron trifluoride, Carbon disulfide, Diborane, Formaldehyde, Hydrogen cyanide, Hydrogen sulfide, Nitric acid, Phosgene, Sulfur dioxide, Tungsten hexafluoride
Explosives	TNT, RDX, PETN, NG, TATP, HMTD
2.5–4 μm	
TICs	HBr, HCl, HF

Figure 3. Composés volatils toxiques et longueur d'onde caractéristique de détection [4].

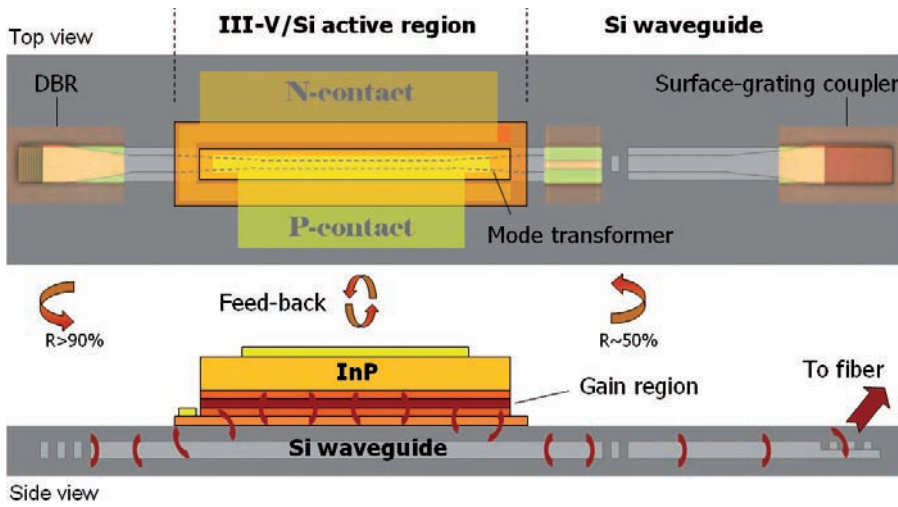


Figure 4. Exemple d'intégration hétérogène d'une source QCL sur guide Si [6].

de sa fonctionnalité, et gestion de la contamination croisée entre le Si et les matériaux III-V.

S'affranchir des composants optiques

Dans un système utilisant plusieurs sources laser, les différents faisceaux sont agencés sur un même chemin optique à l'aide de composants optiques nécessitant un réglage minutieux et une stabilité thermique et mécanique poussée, ce qui empêche de facto toutes réalisations incluant plus de 3 ou 4 sources. La solution technique en cours de développement au Leti et au III-V Lab consiste à réaliser un circuit photonique moyen IR basé sur des guides d'ondes intégrés sur substrat de silicium. Ainsi, nous avons développé un empilement spécifique SiGe/Si capable de couvrir la bande 3 à 9 μm , qui offre l'avantage indéniable d'être compatible avec la technologie CMOS standard. Ce choix de matériaux tient également compte de la nécessité de réaliser des guides à faibles pertes ce qui, d'une part interdit l'utilisation d'oxyde et nitrure de

silicium typiquement utilisé dans la réalisation des guides proche IR et, d'autre part favorise l'utilisation de techniques de croissance épitaxiale réduisant significativement le nombre de défauts présents dans les matériaux utilisés. Un exemple de guide SiGe/Si à gradient de composition est montré en figure 5.

L'utilisation de guides intégrés conjointement aux sources QCL permet de s'affranchir des composants optiques macroscopiques, l'agencement des faisceaux étant assuré par des fonctions optiques intégrées telles que les multiplexages réalisés en même temps que les guides. La structure monolithique assure une stabilité mécanique et thermique bien meilleure.

Utilisation de la détection photoacoustique

Le dernier sujet adressé au sein de la collaboration CEA-Leti/III-V Lab est la réalisation d'un détecteur spectroscopique miniaturisé. Parmi les différentes techniques couramment utilisées, la détection photoacoustique présente deux avan-

tages primordiaux. In primis le design et les performances de la cellule sont indépendantes de la longueur d'onde employée, ce qui permet d'adapter le même système à plusieurs espèces chimiques. Deuxième avantage, le signal acoustique mesuré est, entre autres, inversement proportionnel au volume de la cellule, et la réduction de taille requise pour passer d'une fabrication traditionnelle par usinage à une fabrication collective sur substrat planaire basée sur la technologie MEMS augmente les performances ultimes de ce type de capteur.

Comme le montre la figure 2, dans notre approche le détecteur photoacoustique est entièrement réalisé à partir d'une ou plusieurs plaques de Si éventuellement empilées, où sont fabriqués la cellule acoustique, les microphones et, dans sa version finale, la matrice de sources QCL et le circuit photonique amenant la radiation laser jusqu'à la cellule. La réalisation de ce dispositif est un projet novateur et ambitieux dans lequel l'enjeu principal reste le dimensionnement d'une cavité acoustique optimale avec des dimensions typiques de l'ordre de 100 μm , l'objectif étant d'atteindre des performances comparables aux systèmes macroscopiques. Ceci constituera un capteur spectroscopique moyen IR sur puce sensible, sélectif et capable de détecter plusieurs gaz.

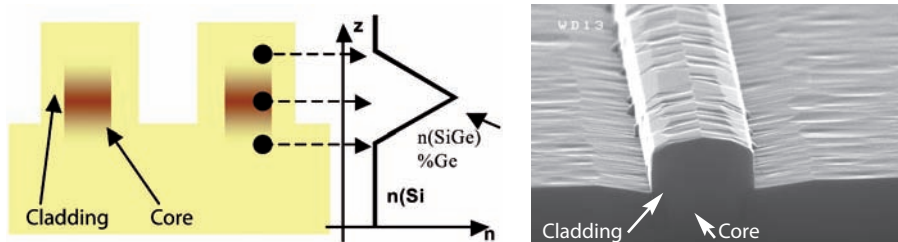


Figure 5. (a) Schéma du guide SiGe/Si à gradient de composition et (b) exemple de guide après fabrication.

Bibliographie

- [1] Source : Frost and Sullivan (2007)
- [2] <http://www.neomonitors.com/products/gas-portable/>
- [3] B.G. Lee, M.A. Belkin, C. Pflügl, I. Diehl, H.A. Zhang, R.M. Audet, J. MacArthur, D.P. Bour, S.W. Corzine, G.E. Höfler, F. Capasso, DFB Quantum Cascade Lasers Array, IEEE JQE, 45(5), 554 (2009)
- [4] R. Soref, Toward Silicon-based Longwave Integrated Optoelectronics, Proceedings of SPIE Photonics, 6898-5 (2008)
- [5] E. Holthoff, J. Bender, P. Pellegrino, A. Fisher, Quantum cascade laser-based photoacoustic spectroscopy for trace vapor detection and molecular discrimination, Sensors, 10, 1986-2002 (2010)
- [6] B. Ben Bakir, A. Descos, N. Olivier, D. Bordel, P. Grosse, J.-M. Féféli, Hybrid silicon/III-V laser sources based on adiabatic mode transformers, Proc. SPIE, 8264, 82640C (2012)