

COMPRENDRE

Détection de gaz par spectroscopie photoacoustique : principe et mise en œuvre

Maxime DUQUESNOY^{1,2}, Jean-Michel MELKONIAN¹, Raphaël LEVY¹, Myriam RAYBAUT¹, Jean-Baptiste DHERBECOURT¹, Antoine GODARD¹

¹ DPHY, ONERA, Université Paris-Saclay, 91120 Palaiseau

² Mirsense, Nano-INNOV, Bâtiment 863, 8 Avenue de la Vauve, 91120 Palaiseau

jean-michel.melkonian@onera.fr

La spectroscopie photoacoustique permet la détection de gaz à l'état de traces. Cette technique permet d'allier compacité, sensibilité, rapidité et grande bande passante optique. Pour ces raisons, elle a le potentiel d'être intégrée dans des instruments permettant de répondre à de multiples enjeux liés à l'environnement, la défense, et la sûreté.

L'effet photoacoustique : historique et principe

En 1880, Alexander Graham Bell découvrait l'effet photoacoustique dans les solides [1], puis les gaz. L'observation est simple : le rayonnement solaire, bloqué périodiquement, est focalisé dans des objets et permet l'émission d'ondes sonores audibles à la fréquence de la modulation. De cette observation ont découlé plusieurs applications : l'invention du photophone (l'ancêtre des télécommunications optiques sans fil, dès 1880, voir *figure 1*), ou également la détermination des propriétés absorbantes de l'objet émetteur en fonction de la longueur d'onde reçue (spectroscopie photoacoustique [2]).

Le principe général est le suivant (*figure 2*) : une onde lumineuse, de fréquence ν , traverse un gaz, faisant passer les molécules de ce gaz dans un état excité, sous réserve que $h\nu$ corresponde à une transition pour cette espèce moléculaire. Les molécules excitées peuvent ensuite retourner à leur état fondamental en dissipant l'énergie absorbée par collisions avec les molécules voisines, donc sous forme de chaleur. On observe ainsi un échauffement local transitoire, qui donne naissance à

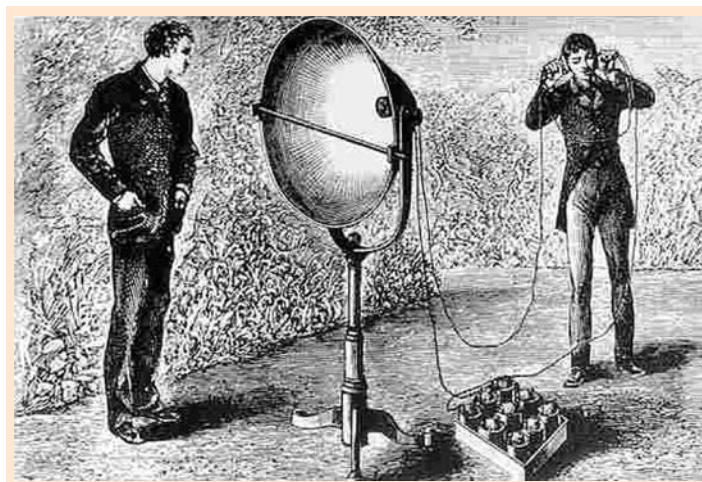
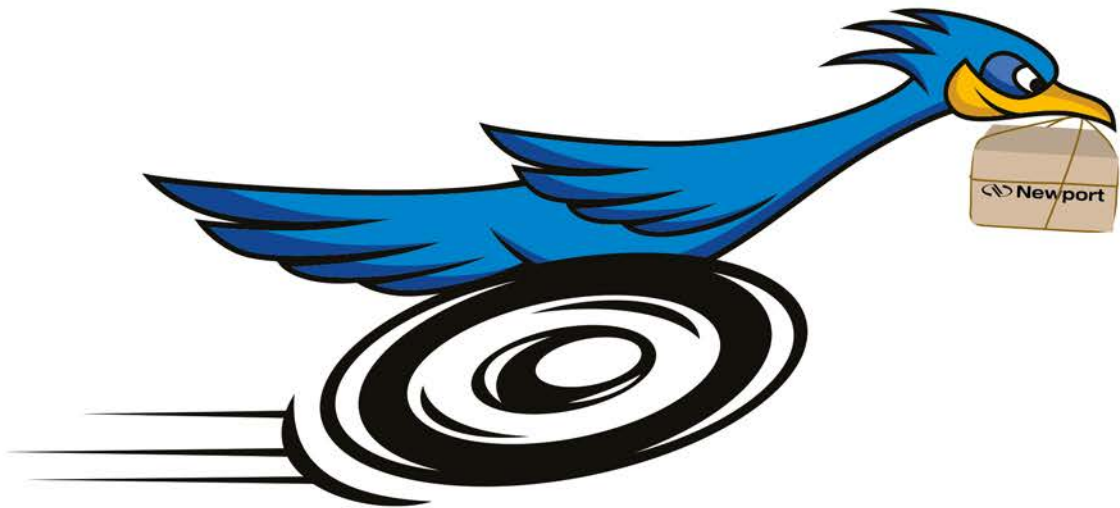


Figure 1. Illustration du photophone utilisant l'effet photoacoustique, inventé par G. Bell en 1880. D'après [3].

une onde de pression lorsque l'amplitude de l'onde lumineuse est modulée périodiquement à une cadence f . Cette onde de pression peut par exemple être détectée par un microphone ou par un diapason. Il est ainsi possible, par analyse de la réponse acoustique en fonction de la longueur d'onde d'excitation, d'obtenir le spectre d'absorption de la molécule, et donc de l'identifier dans un mélange plus complexe (l'atmosphère par exemple). De plus, l'amplitude du son généré est directement proportionnelle à la concentration du gaz C_{gaz} , ce qui permet la quantification, mais aussi à la puissance moyenne du

flux lumineux P_{laser} , ce qui fournit un moyen direct d'augmenter le niveau de signal. Enfin, le détecteur acoustique est indépendant de la longueur d'onde optique du laser, ce qui permet de l'apparier à des sources laser très différentes, séquentiellement ou simultanément.

Cette technique a fait l'objet de progrès significatifs au cours des dernières décennies. Elle a progressivement bénéficié des avancées majeures en termes de sources optiques (invention du laser [4], puis des sources optiques non linéaires, des diodes lasers, des lasers à cascade quantique...), de microphones et de MEMS (*micro electro mechanical systems*)



La recherche prend du temps. *Pas les commandes de matériel.*

Des milliers de produits en stock et
une livraison en 2 jours GRATUITE*

Equiper votre labo ou vos installations de recherche doit être rapide et efficace. Chez MKS, nous avons compris cela. C'est pourquoi nous augmentons considérablement nos stocks, nous vous proposons une nouvelle expérience d'achat en ligne simplifiée et la livraison en **2 jours GRATUITE***. L'achat de produits Newport pour votre labo vient de gagner beaucoup en facilité et en rapidité.

- **Un CHOIX plus rapide** – Trouvez plus vite avec la recherche améliorée et des filtres
- **Une LIVRAISON plus rapide** – Livraison en 2 jours GRATUITE* sur tous vos produits Newport préférés
- **Des RÉSULTATS plus rapide** – L'excellente qualité des produits et de notre support technique vous ouvre la voie du succès

Soyez réactifs avec Newport. Il n'y a pas de temps à perdre.
Visitez www.newport.com dès aujourd'hui

* Pour plus de détails et les conditions, consultez www.newport.com/free2day
S'applique uniquement aux commandes passées et livrées en Amérique du Nord et en Europe



Pour plus d'informations sur notre marque Newport, visitez
www.newport.com.

Un choix, une livraison et des résultats plus rapides.

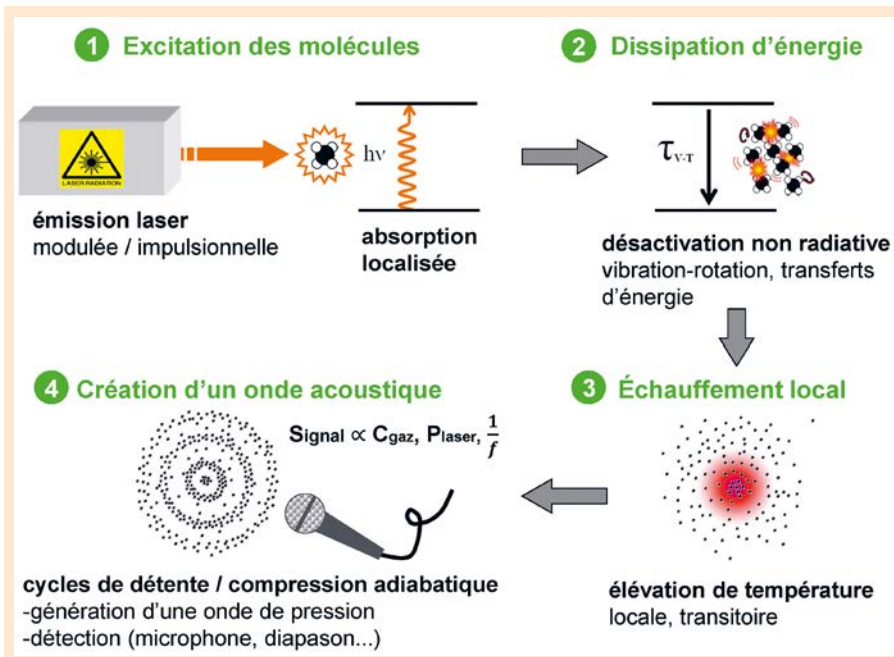


Figure 2. Principe de l'effet photoacoustique : le faisceau lumineux modulé (ou impulsionnel) est absorbé par les molécules, qui se désactivent par collisions, générant une onde sonore qui est détectée.

acoustiques, d'électronique bas bruit et d'électronique numérique. Ces avancées permettent aujourd'hui le développement de détecteurs de gaz à l'état de traces par méthode photoacoustique, aussi bien en laboratoire que dans l'industrie. On peut aussi constater un véritable essor de la photoacoustique dans le domaine médical où le besoin de techniques sans contact, à travers les tissus, est énorme (détection de diabète, cancers, et de nombreuses autres pathologies).

Sources laser pour la photoacoustique

Caractéristiques spectrales

La source laser doit émettre à une longueur d'onde en résonance avec une transition de la molécule étudiée. La gamme spectrale infrarouge (1,5-12 μm) est très pertinente car la plupart des molécules présentent des raies d'absorption intenses et bien distinctes dans cette région dite « d'empreintes digitales moléculaires » (figure 3).

Dans le cas où le gaz d'intérêt est à l'état de traces dans un mélange plus complexe (par exemple le méthane dans l'atmosphère terrestre), une faible largeur de raie laser et une excellente stabilité de sa position dans le temps

sont critiques afin de maximiser la sensibilité de la mesure, et également pour discriminer l'espèce recherchée des autres gaz.

Capacités de modulation

Pour générer un son, il est nécessaire de moduler temporellement l'absorption des molécules, à une fréquence f typiquement comprise entre 100 Hz et

50 kHz. D'une part cela correspond à la bande spectrale de détection des détecteurs acoustiques utilisés, et d'autre part cela permet de détecter la plupart des gaz, puisque la période de modulation laser doit être très supérieure au temps de relaxation du gaz. On peut moduler l'intensité de la source (source continue modulée ou source fonctionnant en régime impulsionnel), ou la longueur d'onde (figure 4). Dans ce dernier cas, l'amplitude de modulation doit être adaptée à la largeur de la raie d'absorption balayée. Nous allons voir que le type de modulation dépend beaucoup du choix de la technologie de source laser, qui peut dépendre généralement d'autres facteurs comme les positions spectrales des raies d'absorption des molécules d'intérêt.

Technologies disponibles

Historiquement, les premiers systèmes photo-acoustiques utilisaient des lasers à gaz de CO_2 , car ils peuvent émettre plusieurs watts entre 9 et 11 μm . Toutefois, ces lasers nécessitent un modulateur externe, le plus souvent un hacheur mécanique, ce qui limite la fréquence de modulation à quelques centaines de hertz et génère un bruit acoustique. Mais surtout ce type de laser ne peut émettre que sur des

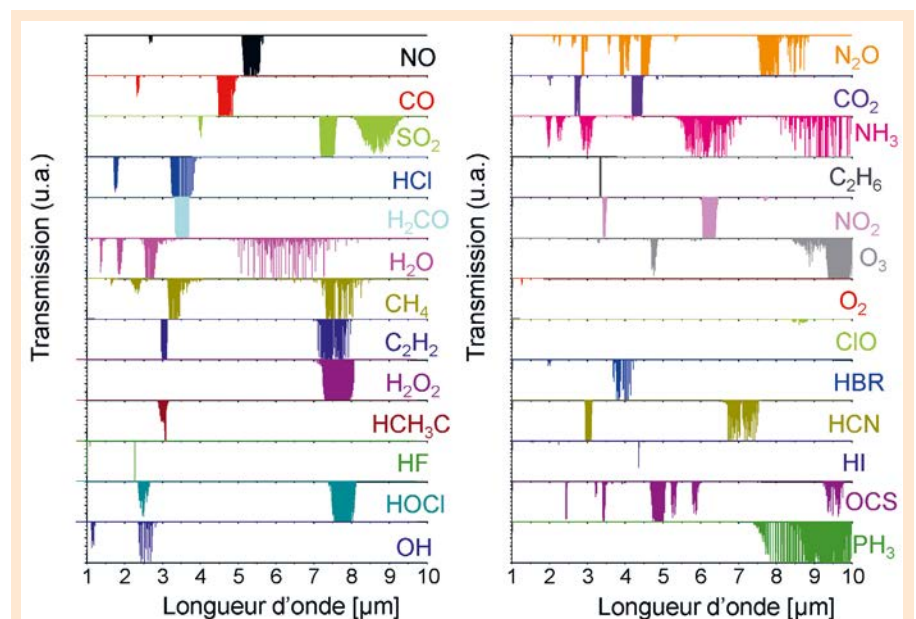


Figure 3. Spectre d'absorption infrarouge de divers gaz polluants et composés organiques volatils.

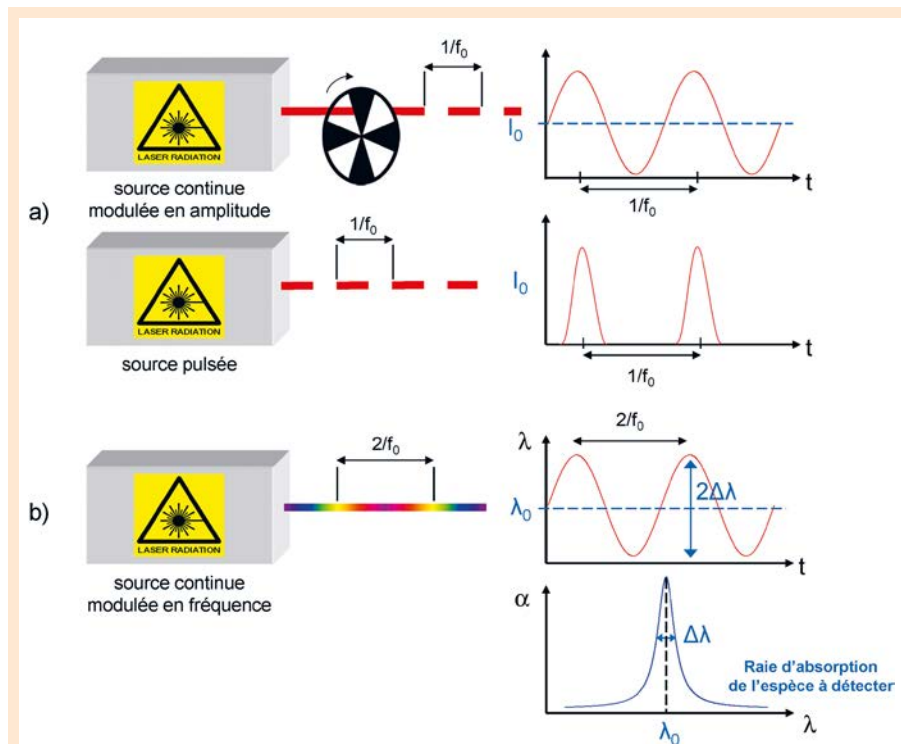


Figure 4. Schémas de modulation possibles de la source : en amplitude (a), ou en longueur d'onde (b).

longueurs d'onde discrètes, qui sont rarement en coïncidence exacte avec les raies d'absorption du gaz d'intérêt.

Le développement des lasers à semi-conducteurs émettant dans l'infrarouge a complètement relancé la technique photoacoustique pour la détection de gaz. En effet, la gamme 1–1,7 μm est maintenant couverte par les diodes lasers issues des filières technologiques InP, GaAs et InGaAs tandis que la gamme 1,7–3 μm est couverte par la filière GaSb. Les lasers semi-conducteurs à cascade quantique ou interbande (QCL ou ICL) permettent quant à eux de couvrir la gamme 3,5–12 μm . Les lasers à semi-conducteur émettent généralement plusieurs milliwatts, ce qui est suffisant pour la photoacoustique, et sont facilement modulables en amplitude ou en longueur d'onde par voie électrique, jusqu'à très haute fréquence. Leur très petite taille leur procure une très bonne stabilité mécanique et thermique, et donc une bonne reproductibilité de la longueur d'onde en fonction des paramètres d'entrée tels que le courant et la température, ce qui facilite grandement l'étalonnage de l'instrument dans lequel ils sont intégrés. Tous ces lasers bénéficient de filtres

spectraux intégrés (réseaux de Bragg) rendant leur émission monomode longitudinale, avec une largeur de raie très fine uniquement limitée par la qualité de l'alimentation en courant utilisée. Toutefois, cette sélection spectrale se fait au détriment de l'accordabilité en longueur d'onde, souvent restreinte à quelques nanomètres pour un émetteur seul. Dans le cas des QCLs des structures composées de plusieurs émetteurs voisins permettent à présent de couvrir des gammes spectrales de plus de 500 nm autour d'une longueur d'onde centrale de 10 μm . On peut aussi recourir

à une cavité externe pour étendre la gamme spectrale des QCL, diminuant cependant la robustesse et la compacité du système.

Pour certaines gammes spectrales où il n'existe pas de laser à semi-conducteur efficace (autour de 3,3 μm par exemple), ou si l'on recherche une très grande accordabilité en longueur d'onde afin d'adresser plusieurs espèces chimiques simultanément, il est possible d'utiliser un oscillateur paramétrique optique (OPO) [5]. Dans ce cas, des accordabilités de plusieurs centaines de nanomètres sont possibles, permettant une large couverture spectrale, en particulier dans la gamme 1,5–4 μm pour laquelle les matériaux non linéaires sont disponibles commercialement.

Détecteurs pour la photoacoustique

Les microphones

Les microphones sont les détecteurs les plus utilisés en photoacoustique. Le principe du microphone est de faire vibrer une fine partie mobile. La technologie la plus répandue est celle des microphones à condensateurs. Ils sont constitués de deux éléments : une fine membrane métallisée qui va être mise en vibration par les ondes de pression et une fine plaque métallique fixe, constituant ainsi un condensateur dont la capacité varie avec l'amplitude du déplacement de la membrane (figure 5).

La miniaturisation des microphones a permis leur intégration dans

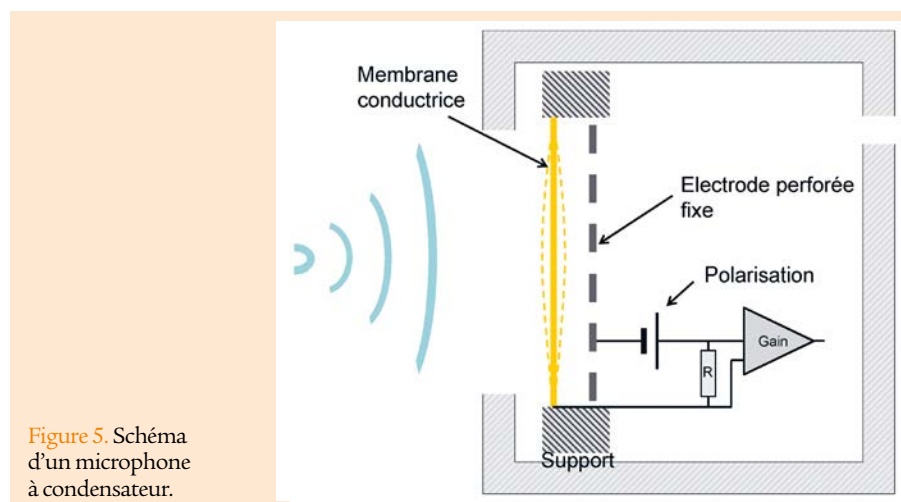


Figure 5. Schéma d'un microphone à condensateur.

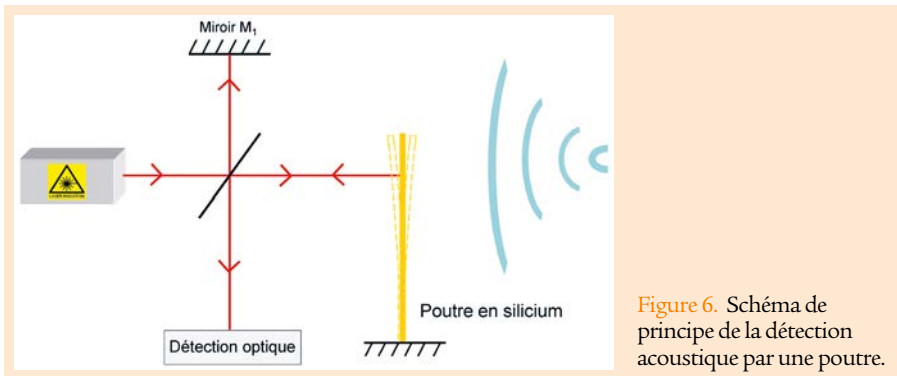


Figure 6. Schéma de principe de la détection acoustique par une poutre.

des résonateurs acoustiques, formant ainsi les cellules photoacoustiques dont nous détaillerons le fonctionnement dans la troisième partie.

Malgré leur très grande disponibilité et leur coût réduit, l'utilisation des microphones a pourtant une limite, celle de leur sensibilité. En effet, comme ils sont sensibles sur une très large bande fréquentielle (souvent en correspondance avec le spectre auditif de l'oreille humaine), ils n'offrent qu'une faible amplification de la fréquence acoustique d'intérêt et ne permettent pas une bonne réjection des fréquences parasites provenant de l'environnement. De nouveaux détecteurs ont alors été développés dans le but d'obtenir une meilleure sensibilité à une fréquence donnée.

Les poutres en silicium

Dans les années 2000, un nouveau type de détecteur acoustique a vu le jour, fondé sur l'utilisation d'une poutre en silicium. Le principe de fonctionnement est simple et rappelle celui du microphone. Une fine lame de silicium se met à vibrer en présence d'une onde acoustique. Le déplacement de la poutre est mesuré par voie optique par interférométrie (interféromètre de Michelson, voir figure 6).

Des sensibilités record de 650 ppq (parties dans 10^{15}) de HF ou 750 ppq de SF₆ ont été démontrées [6], soit environ dix fois mieux que ce qui a été obtenu avec des diapasons et cent fois mieux qu'avec des cellules avec microphones.

Ces systèmes sont cependant plus contraignants car un deuxième laser est nécessaire, ainsi que son bon alignement. Cela en fait aussi un désavantage du point de vue de sa compacité et de sa robustesse.

Diapasons en quartz

L'utilisation d'un diapason en quartz comme détecteur de l'onde acoustique a donné lieu à plusieurs travaux depuis une quinzaine d'années. Cette technique permet une bonne sélectivité spatiale et une bonne immunité au bruit ambiant puisque la plupart des diapasons utilisés ont une fréquence propre de vibration autour de 2^{15} Hz (soit 32 768 kHz), fréquence initialement choisie pour les horloges à quartz. Les premières études ont permis de démontrer rapidement des mesures de concentrations inférieures au ppm (parties dans 10^6) sur NH₃, N₂O, CO, CH₂O [7].

De nouvelles architectures couplant le diapason avec un micro-résonateur acoustique (appelées « spectrophones ») ont ensuite été conçues. Le couplage des deux systèmes a permis de détecter par exemple, quelques ppm de H₂S [8], quelques centaines de ppb (parties dans 10^9) d'éthylène [9] et quelques dizaines de ppb de fréon [10].

Toutefois, pour atteindre ces sensibilités le faisceau laser doit être focalisé entre les branches du diapason sans aucune illumination de celles-ci, sous peine d'engendrer un signal de

fond parasite. Cela n'est pas simple quand on sait que l'interbranche des diapasons horlogers est de l'ordre de 300 μ m. Des premiers travaux sur la géométrie des diapasons ont été réalisés, menant ainsi à des diapasons avec un interbranche plus grand, couplés à une cavité acoustique fonctionnant aux harmoniques, ou à des fréquences plus basses [11,12]. Ces derniers permettent une utilisation dans le moyen infrarouge, et la détection de gaz présentant des temps de relaxation vibration-translation plus courts.

La technique associée a elle aussi évolué : ainsi des principes comme la co-excitation acoustique/électrique [13] ou le battement fréquentiel [14] ont permis de réduire le temps de mesure à la dizaine de millisecondes, avec des détectivités de 40 ppm de méthane [14] par exemple.

Ces nouvelles architectures permettront bientôt l'intégration et l'industrialisation de capteurs de gaz compacts et sensibles, répondant ainsi aux besoins de diverses applications.

Les résonateurs optiques et acoustiques

La pression acoustique générée par l'effet photoacoustique est généralement assez faible (10^{-6} Pa), ce qui n'entraîne qu'un déplacement de quelques femtomètres du résonateur mécanique (microphone ou diapason). Pour une meilleure détection de l'onde sonore, plusieurs méthodes d'amplification ont été étudiées et réalisées (figure 8) :

- la cavité résonante acoustique, de facteur de qualité Q_{cav} inférieur à la centaine en général, couplée à un microphone [15] ;



Figure 7. (a) Schéma de principe de la photoacoustique à diapason ; (b) photographie d'un diapason horloger; (c) photographie du diapason Ultimate conçu à l'Onera.

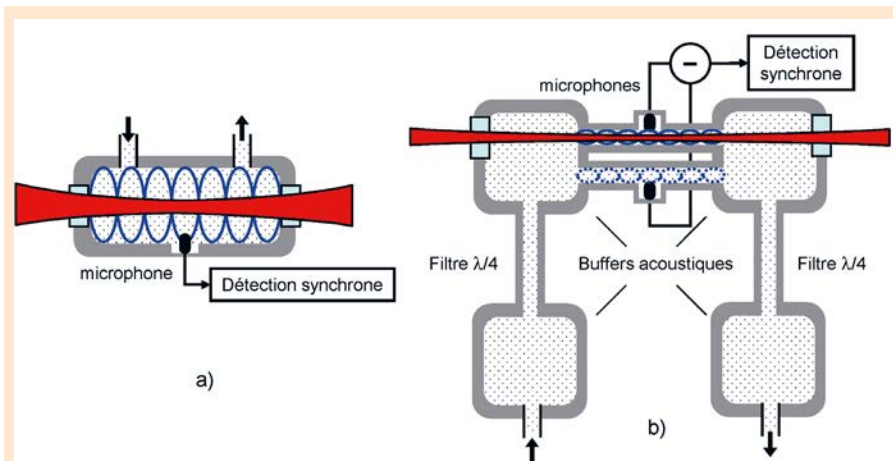


Figure 8. Exemples d'architectures de résonateurs acoustiques : (a) cellule photoacoustique linéaire, (b) cellule photoacoustique différentielle avec *buffers* acoustiques et filtres quart d'onde.

- l'utilisation de résonateurs mécaniques de très grand facteur de qualité, comme les diapasons en quartz - Q_{dia} [7], en général très supérieur à Q_{cav} , soit quelques milliers ;
- la cellule optique multi-passage, ou la cavité optique résonnante, permettant d'amplifier le signal d'un facteur Q_{opt} .

Cellules acoustiques résonnantes

L'utilisation de cellules acoustiques résonnantes est aujourd'hui la technique d'amplification la plus éprouvée. Il s'agit alors de choisir la géométrie (forme et taille) de la cavité afin de créer un mode acoustique à la fréquence désirée et avec un ventre de pression à l'emplacement du capteur.

À la fréquence de résonance acoustique, le signal est amplifié par une « constante de cellule », qui dépend de différents paramètres : fréquence, facteur de qualité, dimensions de la cavité, recouvrement spatial entre le faisceau laser et le mode acoustique.

La qualité du ou des microphones, leur positionnement sur un ventre de pression, et les performances de l'électronique d'amplification et d'acquisition sont aussi des paramètres importants pour la réalisation d'instruments de bonne détectivité.

Un des problèmes engendrés par les cellules acoustiques est la création et l'amplification des bruits de fond, générés par l'absorption du faisceau par les hublots, les parois de la cellule,

ou le flux du gaz. L'utilisation de cavités tampon ou *buffers* peut limiter le niveau de ce fond. La parade la plus efficace reste la méthode différentielle, basée sur l'utilisation de deux microphones : elle permet de diminuer le bruit électrique lié au bruit acoustique ambiant, aux possibles perturbations électromagnétiques externes, ou bien éventuellement au flux du gaz dans la cellule [15].

Il est également possible de rajouter une cellule acoustique à proximité d'un diapason en quartz (figure 9c). La configuration la plus évidente, appelée *On-Beam*, est celle d'un résonateur acoustique longitudinal sectionné, placé de part et d'autre des branches autour du faisceau laser. Elle a donné lieu à une littérature abondante depuis son invention en 2002 [16]. Toutefois, ce dispositif est très difficile à aligner, en particulier avec des faisceaux infrarouges, ce qui crée des problèmes de signal de fond et de bruit difficiles à supprimer en pratique. Une autre possibilité est de placer le résonateur à côté du diapason, afin de relâcher les contraintes sur son diamètre interne et de supprimer le fond lié à l'illumination laser des branches du diapason, c'est la configuration *Off-Beam* [23]. De nombreuses autres configurations existent, chacune présentant avantages et inconvénients. À l'Onera, et en partenariat avec mirSense, nous étudions en ce moment la possibilité de placer la cavité autour du diapason. Cela permettrait de conserver

une bonne amplification de l'onde acoustique, tout en facilitant l'alignement, en particulier dans l'infrarouge moyen. Pour toutes ces géométries, une modélisation fine du couplage entre le résonateur mécanique et le résonateur acoustique est nécessaire, à l'aide d'outils numériques (méthode par éléments finis), car cela affecte de façon non triviale le facteur de qualité de l'ensemble et donc le rapport signal à bruit de la mesure.

Cellules optiques multi-passage ou résonnantes

Afin d'augmenter le signal, il est possible de faire passer plusieurs fois le faisceau laser dans le gaz. Cette technique couramment employée en spectroscopie d'absorption n'est toutefois pas possible avec la configuration *On-Beam* classique, et obtenir plus d'une dizaine de passages nécessite des arrangements optiques particuliers avec de grands miroirs. Pour augmenter d'avantage le signal sans augmenter l'encombrement, une cavité optique résonnante peut être mise en place [17]. Toutefois, cela nécessite des miroirs hautement réfléchissants et un asservissement de la longueur de la cavité avec une précision de l'ordre de la fraction de longueur d'onde.

Applications

Le besoin d'instruments permettant l'identification, la quantification ou le monitoring d'espèces chimiques à l'état de traces est un besoin générique couvrant un large panel d'applications.

Nous pouvons relever, parmi les réalisations récentes, des applications en biologie, telles que le suivi du processus de germination ou de la maturation des fruits pour les zones de stockage de ces denrées. Dans ce cas, des instruments permettant le monitoring de l'éthylène ou du méthane [18] sont nécessaires.

En médecine, le développement d'instruments permettant des diagnostics non invasifs est sollicité : par exemple, pour l'analyse de l'air expiré. Dans ce cas, les bio-marqueurs de

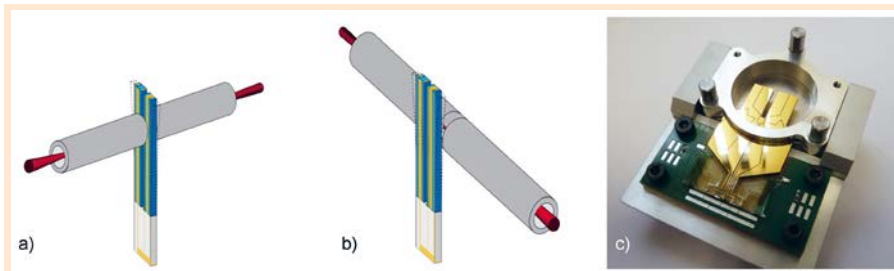


Figure 9. Exemple de diapason en quartz en configuration *On-Beam* (a) et *Off-Beam* (b), configuration développée à l'Onera (c).

certaines pathologies peuvent être suivies, tels que l'éthylène pour l'hypertension ou les dommages dermatologiques sous exposition UV [19] ou NO pour mesurer le degré d'inflammation de l'asthme [19,20]. La détection d'agents dopants (stimulants, anabolisants, bêta-bloquants...) [18] par méthode photoacoustique est aussi étudiée, ainsi que par exemple la possibilité d'un monitoring du glucose pour les patients diabétiques. Ainsi, ces dernières années, on a pu constater une profusion de publications sur le sujet, tant les applications de la photoacoustique au domaine médical sont intéressantes.

Pour des applications environnementales, le suivi des concentrations atmosphériques en gaz à effet de serre (CO_2 , CH_4 ...) peut être réalisé par méthode photoacoustique [21]. De même, ces méthodes peuvent permettre une mesure des émissions polluantes [19,21] (NO_x , CO_x , par exemple) ou des suies en sortie moteur, dans les secteurs automobile et aéronautique.

Enfin, le sujet humain peut être très sensible à la présence de quelques ppm voire ppb de certains composés organiques volatiles (COV), et l'exposition à ces espèces peut être source de désagréments pour sa santé, voire être létale. Pour des applications dans le domaine de la sûreté industrielle, du contrôle environnemental ou de la gestion de la santé publique, des instruments sont étudiés afin d'être à même de mesurer les émissions des polluants industriels tels que NO_x , CO_x , SO_2 [21], l'ammoniac [18], ou bien des espèces chimiques ou composés volatiles organiques, tels que l'acétone, le fréon [9], le H_2S [8], le formaldéhyde [18]... Ces développements sont nécessaires afin

de disposer de capteurs performants permettant de s'assurer du respect des normes de qualité de l'air et de rejets atmosphériques, voire d'alerter en cas d'accident et de rejet invasif. D'un point de vue sécurité, l'approche photoacoustique est aussi intéressante pour la détection d'explosifs (TATP, TNT, etc.) ou de leurs précurseurs (comme l'acétone), ou bien d'agents toxiques (comme DIMP, DMMP) [22].

Pour ces divers cas applicatifs, la photoacoustique est une technique intéressante car les seuils de détection sont compatibles avec les besoins, et par ailleurs le détecteur acoustique étant achromatique, une approche multi-espèces peut être facilement envisagée.

Conclusion

Des instruments performants, pour la détection de diverses espèces, ont ainsi été présentés dans la littérature, fondés sur le couplage de diverses sources infrarouges et cellules acoustiques résonnantes. La détection de gaz à l'état de traces est ainsi possible, et nous pouvons par exemple noter que des détectivités de 10 ppt (parties dans 10^{12}) sur éthylène ont été obtenues avec une excitation par laser CO_2 , 10 ppt sur l'éthane avec une excitation par OPO [19], quelques dizaines de ppb sur NO avec une source laser à cascade quantique, quelques ppb sur l'ammoniac avec une diode laser, et quelques ppb pour le formaldéhyde avec une source OPO [18,19]. Des systèmes de détection de gaz par photoacoustique sont d'ores et déjà commercialisés : on peut par exemple citer en France Aerovia, Blue Industry and Science, ou Mirsense qui offrent des solutions à base de résonateurs acoustiques. Une solution à base de poutre en silicium est proposée par Gasera en Finlande. Quant aux résonateurs en quartz, ils font l'objet d'une attention particulière auprès d'industriels comme Thorlabs aux États-Unis, et mirSense en France.

POUR EN SAVOIR PLUS

- [1] A.G. Bell, *Am. J. Sci.* **20**, 35 (1880)
- [2] M.L. Viengerov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **19**, 687 (1938)
- [3] S.P. Thompson, *Phys. Soc. Proc.* **4**, 184-190 (1881)
- [4] E.L. Kerr, J.G. Atwood, *Appl. Opt.* **7**, 915 (1968)
- [5] J.-B. Dherbecourt et al., Sources paramétriques optiques-Fondements, mise en œuvre et applications, *Techniques de l'ingénieur*, E6445 v1 (2015)
- [6] T. Tomberg et al., in Conference on Lasers and Electro-Optics (Optical Society of America, 2018), paper AT10.8
- [7] A.A. Kosterev, F.K. Tittel, *Rev. Sci. Instr.* **76**, 043105 (2005)
- [8] A.A. Kosterev et al., *Appl. Phys. B* **101**, 849 (2010)
- [9] S. Shilt et al., *Appl. Phys. B* **95**, 813 (2009)
- [10] A.A. Kosterev et al., *Appl. Phys. B* **100**, 173 (2010)
- [11] G. Aoust et al., *Sensors and Actuators A: Physical* **243**, 134 (2016)
- [12] V. Spagnolo et al., *Proc. SPIE* 9755, 97552L (2016)
- [13] M. Mordmueller et al., *Appl. Phys. B* **8**, 123 (2017)
- [14] H. Wu et al., *Nat. Commun.* **8**, 15331 (2017)
- [15] A. Miklos et al., *Rev. Sci. Instr.* **72**, 1937 (2001)
- [16] A.A. Kosterev et al., *Opt. Lett.* **21**, 27 (2002)
- [17] S. Borri et al., *Appl. Phys. Lett.* 104.9 (2014)
- [18] "Tunable Diode Laser Spectroscopy", *Special issue of Appl. Phys. B* **85**, 223-461 (2006)
- [19] S.M. Cristescu et al., *Appl. Phys. B* **92**, 343 (2008)
- [20] A. Grossel et al., *Infrared Phys. Technol.* **51**, 95 (2007)
- [21] V. Zéninari & al., *Infrared Physics & Technology* **44**, 253 (2003)
- [22] C.K.N. Patel, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **153**, 1 (2008)
- [23] H. Yi et al., *Appl. Phys. B* **116**, 423 (2014)