

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 avril 2011 (14.04.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/042673 A2

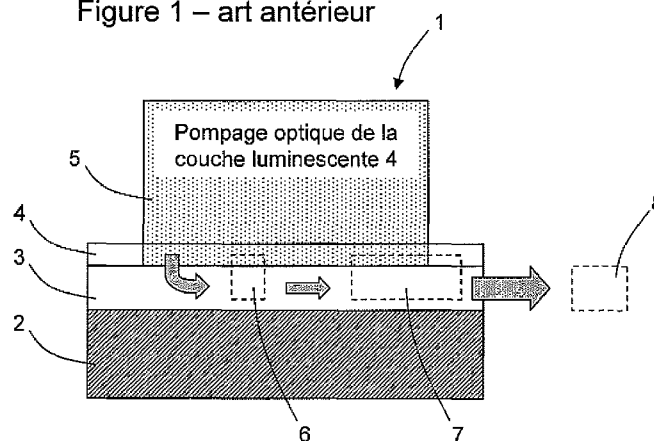
- (51) Classification internationale des brevets :
G01N 21/64 (2006.01) *H01L 33/00* (2010.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/052127
- (22) Date de dépôt international :
8 octobre 2010 (08.10.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0904820 8 octobre 2009 (08.10.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
UNIVERSITE DE TECHNOLOGIES DE TROYES [FR/FR]; 12, rue Marie Curie, BP 2060, F-10010 Troyes Cedex (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
LERONDEL, Gilles [FR/FR]; 1, avenue des Sapins, F-10800 Saint Julien les Villas (FR). **DIVAY, Laurent** [FR/FR]; 10, rue Jean-Marie Poulmarch, F-94200 Ivry sur Seine (FR). **LEBARNY, Pierre** [FR/FR]; 30, rue Léon Croc, F-91400 Orsay (FR). **SIMIC, Vesna** [FR/FR]; 5, allée Léon Vincent, F-92370 Chaville (FR). **GALTIER,**
- (74) Mandataire : **BOUVIER, Thibault**; Novagraaf Technologies, 122, rue Edouard Vaillant, F-92593 Levallois-Perret (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : OPTICAL DETECTION SYSTEM HAVING AN ACTIVE SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SUCH A SYSTEM

(54) Titre : SYSTEME DE DETECTION OPTIQUE A SUBSTRAT ACTIF, PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL SYSTEME

Figure 1 – art antérieur



1 Optical pumping of the luminescent layer 4

(57) Abstract : The present invention relates to an optical detection system (1) including a means for emitting a pump beam (5), as well as a substrate (2) on which is deposited a luminescent layer (4) capable of emitting photons by means of luminescence when exposed to said beam (5). Said system also includes a supporting layer (3) arranged between the substrate (2) and the luminescent layer (4), said supporting layer (3) being suitable for absorbing the beam (5), for confining said beam (5) or the photons emitted and for transmitting a part of the energy corresponding to said luminescent layer (4). The present invention also relates to a method for manufacturing such an optical detection system (1).

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]

WO 2011/042673 A2



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :**

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g)*

La présente invention concerne un système de détection optique (1) comprenant des moyens d'émission d'un faisceau de pompe (5), ainsi qu'un substrat (2) sur lequel est déposée une couche luminescente (4) apte à émettre par luminescence des photons sous l'effet de ce faisceau (5). Ce système comprend également une couche support (3) disposée entre le substrat (2) et la couche luminescente (4), cette couche support (3) étant apte à absorber le faisceau (5), à confiner ce faisceau (5) ou les photons émis et à transmettre une partie de l'énergie correspondante à ladite couche luminescente (4). La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un tel système de détection optique (1).

SYSTEME DE DETECTION OPTIQUE A SUBSTRAT ACTIF, PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL SYSTEME

5 La présente invention concerne un système de détection optique à substrat actif ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel système.

DOMAINE TECHNIQUE

10 La présente invention se rapporte au domaine de la détection optique à l'aide de capteurs luminescents ultrasensibles, ce qui couvre de manière générale toute application basée sur des couches à faible absorption (couches ultraminces ou très peu absorbantes), comme par exemple les cellules photovoltaïques (absorbeur extrêmement fin, soit « Extremely Thin Absorber » ou ETA en langue anglo-saxonne)
15 ou la conversion de couleurs (diode blanche).

Elle se rapporte plus particulièrement à un système de détection optique comprenant des moyens de pompage, ainsi qu'un substrat sur lequel est déposée une couche luminescente apte à émettre par luminescence des photons sous l'effet dudit
20 pompage.

Elle se rapporte également à un procédé de fabrication d'un tel système de détection optique.

25 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les capteurs luminescents ultrasensibles utilisant des couches ultraminces luminescentes sont mis en œuvre par exemple pour la détection de traces d'espèces chimiques, dites analytes, présentes dans un environnement (atmosphère libre ou
30 environnement confiné) en utilisant les variations des propriétés d'émission optique de la (des) couche(s) ultramine(s) luminescente(s), du fait de l'adsorption ou de la diffusion dans le(s) matériau(x) qui la composent d'espèces chimiques présentes dans ledit environnement. Quel que soit le processus (adsorption ou diffusion), seule la partie supérieure de la couche ultramine luminescente est affectée par la

présence d'espèces chimiques, de sorte que la proportion de matériau sensible de la couche luminescente est d'autant plus importante que l'épaisseur de cette couche est faible. Une faible épaisseur de couche luminescente permet de plus d'augmenter les cinétiques d'adsorption et de désorption. En revanche à une faible épaisseur ne
5 peut être associée qu'à un petit nombre de photons ce qui limite la sensibilité du capteur. Une telle contradiction pose le problème technique de l'augmentation du nombre de photons émis par la couche luminescente (signal utile).

Pour répondre à ce problème technique, les solutions de l'état de la technique
10 consistent à proposer des couches luminescentes aux propriétés d'émission améliorées, c'est-à-dire à synthétiser ou faire croître des matériaux aux propriétés d'émission améliorées, principalement grâce à des propriétés intrinsèques d'absorption ou de rendement optique. Il est en effet possible d'améliorer la sensibilité de capteurs fluorescents ultrasensibles en travaillant au seuil d'émission
15 stimulée du matériau. L'interaction du matériau luminescent avec l'atmosphère ambiante entraîne une modification des propriétés intrinsèques d'émission et donc, pour une même puissance de pompe, du nombre de photons émis en présence ou non de l'espèce à détecter. L'effet d'extinction sera d'autant plus élevé que l'on travaille proche du seuil d'émission stimulée (forte non linéarité), comme décrit par
20 exemple dans le document US2006/073607.

Afin d'obtenir une émission amplifiée ou stimulée en deçà du seuil d'endommagement du matériau luminescent, la couche luminescente est déposée sur un substrat : couche guidante, réseau ou fibre optique qui a pour but soit de
25 guider la lumière ou de la confiner par effet de rétroaction.

Selon l'art antérieur, un pompage optique est opéré sur la couche luminescente. On réalise ainsi une structure planaire passive de guidage d'onde permettant d'améliorer l'efficacité d'émission lumineuse de la couche luminescente et ainsi l'efficacité de
30 détection du système. Dans ce cas, c'est la couche luminescente qui absorbe le faisceau de pompe et émet des photons sous l'effet de celui-ci, et c'est la couche support qui confine les photons émis par la couche luminescente.

Ce type de solution présente l'inconvénient de nécessiter un laser pulsé pour

l'excitation, afin de travailler au seuil d'émission stimulée. Or ce type de source engendre un coût élevé et s'avère difficilement compatible avec le développement de capteurs intégrés.

- 5 Ainsi, aucune solution de l'état de la technique ne permet de disposer d'un capteur à luminescence suffisamment sensible et peu coûteux.

OBJET DE L'INVENTION

- 10 La présente invention propose d'utiliser un substrat ou un support actif, absorbant et émetteur de lumière, qui peut se présenter sous la forme d'une couche mince nanostructurée ou non.

Grâce à cette caractéristique l'efficacité d'un système comprenant une couche
15 ultramince luminescente et un substrat ou support actif est améliorée ; la sensibilité d'un capteur à base de tel système est donc également améliorée, grâce à la prise en compte essentielle de l'excitation de la luminescence, c'est-à-dire de l'optimisation de l'absorption d'énergie (photons / électrons).

Comme décrit ultérieurement, on peut aussi prendre en compte la surface de contact
20 entre la couche luminescente et l'espèce chimique à analyser, et/ou comme dans l'art antérieur cité, prendre en compte la détection de la luminescence (optimisation de l'émission lumineuse).

Selon un premier de ses objets, l'invention a pour objet un système de détection
25 optique comprenant des moyens de pompage, ainsi qu'un substrat sur lequel est déposée une couche luminescente apte à émettre par luminescence des photons sous l'effet direct et/ou indirect de ce pompage. Ce système comprend également une couche support disposée entre le substrat et la couche luminescente. Cette couche support est apte à absorber l'énergie de pompage, à confiner une partie au
30 moins de cette énergie ou des photons émis et à transmettre une partie de l'énergie correspondante à la couche luminescente. L'énergie de pompage peut être optique par l'émission d'un faisceau de pompe, ou électronique par mise en œuvre d'un matériau (couche support ou substrat) électroluminescent.

La couche support peut être une couche mince éventuellement structurée en surface permettant un confinement de photons. Elle est configurée pour absorber une partie au moins de l'énergie de pompage et en transmettre au moins une partie à la couche luminescente. Ce transfert peut être de nature optique ou électronique. Il permet également de pouvoir confiner dans un plan l'excitation (le faisceau de pompe) ou l'émission (luminescence).

Selon un mode de réalisation, le pompage opéré sur au moins la couche support est un pompage optique. On réalise ainsi une structure planaire active de guidage d'onde permettant d'améliorer simultanément l'absorption et l'efficacité de luminescence de la couche luminescente. Dans ce cas, c'est la couche support qui absorbe et confine le faisceau de pompe, l'énergie résultante étant ensuite transmise à la couche luminescente.

Selon d'autres modes de réalisation, le pompage est opéré également sur la couche luminescente. On prévoit aussi que le pompage peut être électronique, en complément ou en remplacement du pompage optique, en mettant en œuvre un matériau électroluminescent pour la couche support ou le substrat.

De préférence, l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche support sont déterminés de sorte que l'émission de photons à travers au moins l'une parmi la couche support et la couche luminescente soit guidée le long de celle-ci. L'empilement de couches suivant permet ce type de guidage : substrat saphir, couche support mince d'oxyde de zinc ZnO (épaisseur 40nm) et couche mince luminescente polymère (épaisseur 5nm).

Selon un mode de réalisation, combinatoire aux modes de réalisation précédemment décrits, la couche support comporte une structuration. On augmente ainsi la surface spécifique, ce qui permet de maximiser la probabilité d'adsorption et donc la probabilité de détection. Suivant la taille des nanostructures, il est également possible de confiner de manière prédéterminée l'émission lumineuse. En effet, la structuration, en l'espèce une nanostructuration, permet d'augmenter la surface développée du support, c'est-à-dire la surface de contact. Celle-ci est d'autant plus grande que la taille des nanostructures est petite. Cela permet d'augmenter le

transfert non radiatif par contact entre la couche luminescence et le support actif.

Dans une première variante de réalisation de la structuration, celle-ci est constituée de fils nanométriques.

5

Dans une deuxième variante de réalisation de la structuration, elle est constituée de trous nanométriques disposés dans la couche support.

10

La disposition de la structuration de la couche support, de dimensions nanométriques, peut être aléatoire. Dès lors, soumis à un pompage de puissance élevée (supérieure au seuil laser), les éléments de la structure diffusent alors de manière cohérente la lumière dans le plan de la couche support et il se produit un effet laser aléatoire.

15

La disposition de la structuration de la couche support peut également être contrôlée. L'effet laser produit est alors distribué.

20

De préférence, la disposition de la structuration se fait suivant une matrice. L'effet laser produit est alors d'autant mieux distribué.

25

De préférence, la couche support présente un indice de réfraction élevé. Cela permet à la structuration de jouer le rôle de guide d'onde planaire, du fait des fortes différences d'indices de réfraction entre les couches successives qui assurent un confinement optimal de l'émission dans la couche support.

30

Dans un mode de réalisation, la couche luminescente, dont l'épaisseur est de préférence sensiblement constante, est une couche mince formant une structuration sensiblement identique à celle de la couche support en épousant la forme de celle-ci lors du dépôt de la couche luminescente sur la couche support nanostructurée.

Dans un mode de réalisation particulier, la couche support comprend un matériau et, de préférence, est constituée en un matériau transparent et luminescent à la longueur d'onde d'absorption du polymère de la couche luminescente. Ce matériau de la couche support est préférentiellement de l'oxyde de zinc.

Dans un mode de réalisation particulier, la couche luminescente présente une faible épaisseur.

- 5 Dans un autre mode de réalisation particulier du système selon l'invention, le substrat est un substrat actif électroluminescent, dans ce cas le substrat devient une source d'énergie de pompage optique en remplacement ou en complément du faisceau optique de pompe.
- 10 Dans un autre mode de réalisation particulier du système selon l'invention, la couche support est électroluminescente, dans ce cas la couche support devient une source d'énergie de pompage optique en remplacement ou en complément du faisceau optique de pompe.
- 15 La mise en œuvre d'un matériau électroluminescent (couche support, substrat) permet avantageusement de pouvoir mettre en œuvre un système éventuellement exempt de laser et donc beaucoup plus compact.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un système de détection
20 optique, comprenant une étape de dépôt d'une couche support sur un substrat, une étape de dépôt d'une couche luminescente sur la couche support et une étape de disposition de moyens de pompage, de sorte que sous l'effet du pompage au moins la couche support absorbe une partie de l'énergie de pompage (faisceau optique ou pompage électronique) et en transmette une partie à la couche luminescente, la
25 couche luminescente émettant alors par luminescence des photons, la couche support pouvant en outre confiner une partie de l'énergie de pompage.

Selon un mode particulier de réalisation, le procédé comprend, préalablement au
30 dépôt de la couche luminescente, une étape de structuration de la couche support.

Selon un autre mode particulier de réalisation, le dépôt de la couche luminescente s'effectue de manière à former une structuration sensiblement identique à celle de la couche support.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée d'un exemple non limitatif de réalisation, accompagnée de figures représentant respectivement :

- 5 - la figure 1, un schéma représentant une vue de coupe d'un système de détection optique à pompage optique de la couche luminescente, selon l'art antérieur,
- la figure 2, un schéma représentant une première vue de coupe d'un système de détection optique à pompage optique de la couche support, selon un mode
10 de réalisation de l'invention,
- la figure 3, un schéma représentant une première vue de coupe du système de détection optique de la figure 2,
- la figure 4, un schéma représentant une vue de coupe d'un système de détection optique à couche support nanostructurée, selon un autre mode de
15 réalisation de l'invention,
- la figure 5, un schéma représentant une vue de dessus d'une variante de système de détection optique à couche support nanostructurée de manière aléatoire,
- la figure 5', un mode de réalisation de nanofil à structure double,
- 20 - les figures 6A et 6B, des schémas représentant des vues de dessus de deux variantes de systèmes de détection optique à couche support nanostructurée de manière contrôlée,
- la figure 7, un mode de réalisation du système avec un pompage électronique d'une couche support active électroluminescente, et
- 25 - la figure 8, un mode de réalisation du système avec un pompage électronique d'un substrat actif électroluminescent.

EXPOSE DETAILLE DE MODES DE REALISATION PARTICULIERS

- 30 En référence à la figure 1, un système de détection optique 1 selon l'art antérieur cité comporte un substrat 2 sur lequel est déposée une couche support 3 puis une couche luminescente 4 non structurée. Un faisceau de pompage optique 5 est dirigé vers la couche luminescente 4. Ce qui constitue une structure planaire passive de guidage d'onde permettant d'améliorer l'efficacité d'émission lumineuse de la couche

luminescente 4 et ainsi l'efficacité de détection du système 1.

- On décrit maintenant le principe de l'invention, en référence notamment aux figures 2 et 3. Le pompage est par exemple optique (par un faisceau de pompe 9) et s'opère au moins sur la couche support 3 (il peut éventuellement s'opérer en outre sur la couche luminescente 4). On constitue ainsi une structure permettant d'améliorer simultanément l'absorption (figure 2) et l'efficacité de luminescence (figure 3) de la couche luminescente 4 en polymère. En effet, contrairement à l'art antérieur cité dans lequel la couche support est passive (n'absorbe pas et n'émet pas de photons), la couche support selon l'invention est active, c'est-à-dire qu'elle absorbe l'énergie de pompe et émet alors des photons qui peuvent être adsorbés par la couche luminescente. Dans le cas d'un pompage optique, les photons émis par la couche support s'ajoutent à ceux du faisceau de pompe, ce qui améliore en ce sens aussi l'efficacité du système.
- Ce phénomène d'émission de photons par la couche support permet donc d'améliorer l'efficacité d'un système de détection optique, en particulier lorsque la couche support est une structure planaire active de guidage d'onde, et d'autant plus lorsqu'elle présente une structuration, comme décrit ultérieurement.
- Selon un mode de réalisation, la couche support 3 est constituée en un matériau tel que l'oxyde de zinc (ZnO). Les avantages du ZnO sont :
- l'oxyde est transparent dans le visible (zone d'émission des polymères de la couche luminescente),
 - le matériau est actif dans l'UV (zone d'absorption du polymère de la couche luminescente),
 - le matériau est abondant et peu coûteux,
 - un dépôt en film mince de très grande qualité est possible par épitaxie sur saphir ce qui permet d'obtenir « naturellement » une structure guidante,
 - le matériau peut être nanostructuré (approche « top-down » ou « bottom-up »).

Selon un mode de réalisation, la couche luminescente 4 est constituée d'un polymère sensible, par exemple un polymère de type π conjugué, dont les propriétés de fluorescence et de sensibilité à différents analytes sont connus. La couche

luminescente 4 est constituée d'un polymère tel que le PPE.

De manière à exciter le polymère de la couche luminescente 4, la source excitatrice réalisant le pompage du polymère de cette couche 4 (c'est-à-dire l'émission optique de la couche support 3) est accordée sur le maximum d'absorption dudit polymère de ladite couche 4. Le pompage peut être un pompage optique (figures 2 à 4) ou un pompage électronique (non illustré). L'accordage est effectué en fonction du choix d'analytes à détecter, donc du type de polymère luminescent, et des propriétés physiques du matériau utilisé pour la couche support 3. La couche support 3 absorbe donc l'énergie de pompage et émet des photons lorsqu'elle y est soumise. La bande d'absorption de la couche luminescente doit donc correspondre à la bande d'émission de la couche support 3. Les photons émis par la couche support 3 sont absorbés par la couche luminescente 4 et ré-émis par celle-ci à une longueur d'onde différente.

L'énergie de pompage (par exemple la longueur d'onde du pompage optique) est donc de préférence disposée au maximum de l'absorption par le matériau (par exemple ZnO) de la couche support 3. Le matériau absorbe alors cette énergie de pompage (faisceau de pompe) et émet de la lumière par luminescence. Cette luminescence de la couche support 3 peut en outre être guidée par la couche support 3 agissant comme un guide transparent planaire. En outre, lorsque l'énergie de pompage (excitation) dépasse une valeur seuil (seuil d'émission laser), la lumière se propage dans la direction de propagation, suivant le plan de la couche support 3.

Par exemple, l'émission lumineuse du guide d'onde 3, en l'espèce en oxyde de zinc, est proche du maximum d'absorption de la couche luminescente 4. L'oxyde de zinc agit alors comme une source locale d'excitation pour le polymère de la couche luminescente 4, permettant d'améliorer le pompage de celle-ci. L'émission de l'oxyde de zinc est ensuite absorbée par la couche luminescente 4, qui fluoresce (figure 2). Lorsque l'excitation par la couche 3 dépasse une valeur seuil, la lumière amplifiée se propage dans la direction de propagation, suivant le plan de la couche 3. L'émission spontanée amplifiée peut alors être détectée au niveau de la partie latérale de la structure 1. Avec une couche support en ZnO et une couche

luminescente en PPE, l'émission par la couche support est faite dans l'UV et l'émission du polymère est faite dans le vert, de sorte que la bande d'émission de la couche luminescente est différente de la bande d'absorption de la couche support afin que le processus de transfert de photons ne soit pas en boucle.

5

L'énergie de pompe peut être injectée latéralement, c'est-à-dire dans le plan de la couche support 3, bien que la mise en œuvre soit un peu complexe.

10

Comme illustré sur les figures 2 à 4, l'énergie de pompe peut être injectée perpendiculairement au plan de la couche support 3, et la mise en œuvre est simple.

15

Quel que soit l'angle d'injection de l'énergie de pompe, on obtient une très bonne efficacité en particulier lorsque la couche support 3 est un guide d'onde et une meilleure efficacité encore lorsque la couche support 3 est en outre nanostructurée car la quasi totalité des photons injectés dans la couche 3 peut être transférée à la couche luminescente 4. Typiquement, selon les solutions de l'art antérieur environ 5% des photons émis sont convertis et re-transmis par la couche luminescente, ce taux peut aller jusqu'à environ 95% selon l'invention lorsque la couche support est un guide d'onde.

20

25

Dans un mode de réalisation, l'émission lumineuse du système peut même être laser. Dans ce cas, la partie principale 6 de la luminescence de la couche luminescente 4 nanostructurée est guidée dans le guide transparent planaire 3 en oxyde de zinc. Lorsque l'excitation dépasse une valeur seuil (seuil d'émission laser), la lumière 7 se propage dans la direction de propagation, suivant le plan de la couche support 3. L'émission spontanée amplifiée 8 peut alors être détectée au niveau de la partie latérale de la structure 1. Si la puissance de pompage est proche du seuil d'émission stimulée, le système 1 devient très sensible à l'efficacité de luminescence et ainsi à l'effet d'extinction dû aux espèces absorbées sur la couche luminescente 4. L'extinction de la luminescence du polymère de la couche luminescente 4 supprime l'émission spontanée amplifiée 7 et l'intensité de la luminescence diminue alors de manière significative ce qui permet la détection aisée d'analytes.

30

Par ailleurs, l'émission 13 de la couche luminescente 4, après absorption de la lumière 12 de la couche support 3, peut également être confinée au niveau de la couche luminescente 4 (figure 3) afin d'émettre de la lumière 15.

5 De manière avantageuse, l'épaisseur de la couche support 3 est choisie de sorte que seule l'émission de ladite couche support 3 (oxyde de zinc) et/ou de la couche luminescente 4 (du polymère) soit guidée, ce qui peut permettre l'effet laser cité ci-avant. L'épaisseur de la couche support influe sur le nombre de modes. De préférence, l'épaisseur de celle-ci est choisie de sorte que le système soit mono
10 quasi monomode. Dans un mode de réalisation, la couche support est en ZnO dont l'épaisseur est comprise entre 40 et 250 nm, l'épaisseur de la couche luminescente allant jusqu'à 4 nm.

Dans un mode de réalisation, la couche support 3 est nanostructurée. Cette
15 nanostructure a un double effet : elle permet de favoriser l'effet laser lorsqu'elle est en outre sous forme de guide d'onde ; et elle permet de structurer la couche luminescente 4 (puisque celle-ci épouse la forme de la surface de la couche support 3), ce qui augmente la surface de développée de la couche luminescente 4, donc la probabilité de contact entre le polymère et l'analyte, donc d'augmenter la sensibilité
20 du système.

De préférence, la taille des nanostructures est choisie en fonction de la longueur d'onde incidente λ . En effet, si les nanostructures sont très inférieures (typiquement inférieures à $\lambda/10$) à la longueur d'onde incidente λ du pompage optique 9, il n'y a
25 plus d'effet de rétroaction car la lumière voit un matériau homogène.

Pour un pompage optique dans l'UV, l'avantage est que le confinement optique est obtenu pour des "petites" tailles, typiquement de 40 nm, c'est-à-dire inférieures à 100 nm si on tient compte de l'indice.
30

Les modes de réalisation décrits ci-après sont des architectures comportant une couche support 3 nanostructurée, ainsi que de la couche luminescente 4 associée.

Dans une première variante illustrée par les figures 4 et 5, la couche support 3 est

constituée de fils nanométriques, dits nanofils, ou de nanotubes. Le diamètre des nanostructures (nanofils ou nanotubes) est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde d'émission λ du pompage optique 9, typiquement compris entre $\lambda/2n$ et $\lambda/4n$, avec n l'indice de réfraction du matériau constituant les nanofils / nanotubes, ce qui permet d'obtenir un confinement optique.

Les nanostructures peuvent présenter d'autres formes que des nanofils ou nanotubes.

Dans un mode de réalisation, les nanofils 3', 3'', etc sont verticaux. Par verticaux, on entend qu'ils sont disposés dans un plan perpendiculaire au plan de la couche support 3, en l'espèce sur la figure 4 ils sont parallèles au faisceau de pompe 9. Ces fils sont déposés à la surface du substrat 2 et le polymère de la couche luminescente 4 est déposé sur la couche 3 de sorte à former une couche fine (de l'ordre de 5 nanomètres d'épaisseur) recouvrant entièrement la nanostructure 3', 3''.

La surface intérieure de cette couche support 3 nanostructurée est environ 100 fois plus grande que celle de la couche support dans le cas d'un mode de réalisation en structure planaire de guidage d'onde (figures 1 à 3), ce qui permet de maximiser la probabilité d'adsorption et donc de détection.

On peut prévoir également, figure 5', que la surface des nanostructures soient elles aussi structurées, rugueuses, de sorte à augmenter encore la surface de contact. Dans ce cas, chaque nanostructure 3' comprend des excroissances 31', 32', 33', etc. de sorte à créer structure double. Chaque nanostructure 3' peut comprendre un axe principal d'allongement XX, ce qui est le cas pour un nanotube.

La couche 3 nanostructurée présente un indice de réfraction élevé ($n_{\text{eff}} > n_{\text{substrat}}$, $n_{\text{eff}} = 1.8$ dans le cas du saphir) pour permettre à cette nanostructure de jouer le rôle d'un guide d'onde planaire.

Dans cette variante, les nanofils 3', 3'' sont disposés de manière aléatoire dans le plan de la couche 3 (figure 5). Soumis à une puissance de pompage élevée, les nanostructures diffusent alors de manière cohérente la lumière dans le plan de la

couche 3 et il se produit un effet laser aléatoire. Cette émission laser aléatoire peut provenir d'une émission par la couche support 3 (flèches 21) ou de la couche luminescente 4 (flèches 22).

- 5 Il convient alors de noter que, du fait du haut indice de la couche support 3 et de l'émission lumineuse à la longueur d'onde d'absorption maximale du ZnO, chaque nanofil 3', 3'' en ZnO peut se comporter comme un guide d'onde.

10 Dans une deuxième variante illustrée par la figure 6, la couche support 3 est également nanostructurée, mais cette fois-ci de façon organisée, suivant une matrice, de préférence dont la périodicité est de l'ordre de $\lambda/2n_{eff}$, avec n_{eff} l'indice effectif du mode supporté par la couche nanostructurée. Les performances d'un tel système sont analogues à celle du système selon la première variante décrite ci-dessus, à l'exception de l'effet laser produit, qui n'est plus aléatoire mais
15 distribué.

Cette structure contrôlée peut être obtenue par la croissance de nanofils 3', 3'' organisés en une matrice (figure 6A), ou par gravure de motifs ayant la forme complémentaire de nanofils, c'est-à-dire sous forme de trous, sur un film 4 (figure
20 6B).

En termes de procédé de fabrication de ce système, cela consiste en la succession d'étapes suivantes :

- une étape de dépôt d'une couche support 3 sur un substrat 2,
- 25 - une étape de dépôt d'une couche luminescente 4 sur la couche support 3, et
- une étape de disposition de moyens d'émission d'une énergie de pompage (faisceau de pompe 9 ou source électronique avec une couche support 3 ou un substrat 2 électroluminescent).

30 Ce système ainsi réalisé permet de faire émettre par la couche luminescente 4 (par luminescence) des photons sous l'effet de l'énergie de pompe (par exemple du faisceau 9), faire absorber par la couche support 3 une partie au moins de l'énergie de pompe (par exemple du faisceau 9), de confiner cette énergie de pompe le faisceau 9 ou les photons émis par la couche support 3, et faire transmettre une

partie de l'énergie correspondante de la couche support 3 à la couche luminescente 4.

5 En vue d'une nanostructuration de la couche luminescente 4, il est prévu, préalablement au dépôt de la couche luminescente 4, une étape de structuration de la couche support 3.

10 L'oxyde de zinc peut être remplacé par d'autres types de matériaux, comme par exemple le nitrure de gallium (GaN) ou l'oxyde de zinc cadmium (ZnCdO). Le substrat doit être transparent à la longueur d'onde d'émission du polymère et actif (absorption et émission de lumière) à la longueur d'onde d'émission du polymère. Son dépôt sous forme de couche mince doit être maîtrisé. Il doit être également possible de le nanostructurer.

15 Par ailleurs, la couche support 3 peut être électroluminescente (figure 7) ou le substrat 2 peut être un substrat actif électroluminescent (figure 8) par exemple sous forme de diode électroluminescente (LD, LED), de sorte à réaliser le pompage électronique de la couche support 3 ou du substrat 2 selon les cas.

20 Le système selon l'invention peut être mis en œuvre notamment comme capteur pour la détection d'analytes particuliers. On peut prévoir à cet effet d'ajouter des moyens de filtrage, par exemple au moins un filtre moléculaire, pour détecter des espèces chimiques déterminées, par exemple des molécules d'explosifs tels que le TNT ou le DNT.

25 En fonctionnement, le système est positionné dans une atmosphère susceptible de comprendre des analytes à détecter. Il est alors soumis à une énergie de pompage (éventuellement au dessus du seuil laser) et la valeur initiale de l'émission lumineuse de la couche luminescente 4 est enregistrée. Le système est maintenu dans l'atmosphère le temps des mesures suivantes : en présence d'analytes à détecter,
30 au-delà d'un délai donné, ces molécules sont adsorbées sur la couche luminescente 4, ce qui modifie les propriétés d'émission de celle-ci (baisse de l'intensité lumineuse).

La valeur finale de l'émission lumineuse est alors enregistrée, et l'écart entre l'émission lumineuse initiale et finale est comparé à un seuil. La valeur de cette

différence relative au seuil peut déclencher un signal de présence d'analyte prédéterminé, par exemple un signal d'alarme.

Ce principe de baisse d'intensité lumineuse en présence d'analytes à détecter est d'autant plus flagrant en mode laser. Il est alors avantageux que l'énergie de pompe soit au voisinage supérieur du seuil laser, de sorte qu'une quantité donnée d'analytes adsorbés sur la couche luminescente 4 suffise à éteindre l'émission stimulée de celle-ci et à couper l'effet laser, ce qui facilite aisément la détection d'analytes.

REVENDICATIONS

1 – Système de détection optique (1) comprenant des moyens d'émission d'une énergie de pompage (9), un substrat (2), une couche support (3) déposée sur ledit substrat (2), une couche luminescente (4) apte à émettre par luminescence des photons et déposée sur ladite couche support (3),
5 caractérisé en ce que ladite couche support (3) est apte à absorber une partie au moins de ladite énergie de pompage (9) et à en transmettre une partie au moins à ladite couche luminescente (4), de sorte que le pompage (9) soit opéré au moins sur
10 la couche support (3).

2 – Système de détection optique (1) selon la revendication 1, dans lequel l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche support (3) sont déterminés de sorte que l'émission de photons à travers ladite couche support (3) soit guidée le long de
15 celle-ci, l'émission de photons à travers la couche luminescente (4) pouvant en outre être également guidée.

3 – Système de détection optique (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche support (3) comporte une nanostructuration (3',
20 3'') comprenant des fils nanométriques (3', 3'') ou de trous nanométriques disposés dans la couche support (3).

4 – Système de détection optique (1) selon l'une des revendications 3 à 4, dans lequel la disposition de la structuration (3',3'') est aléatoire.
25

5 – Système de détection optique (1) selon l'une des revendications 3 à 4, dans lequel la disposition de la structuration (3',3'') est contrôlée, en particulier sous forme de matrice.

6 – Système de détection optique (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche luminescente (4) est une couche mince dont la forme épouse celle de la couche support (3).
30

7 - Système de détection optique (1) selon l'une des revendications

précédentes, dans lequel

8 – Système de détection optique (1) selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la couche support (3) comprend de l'oxyde de zinc et la
5 couche luminescente (4) comprend un polymère sensible.

9 – Système de détection optique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'énergie de pompage (9) est accordée sur le maximum d'absorption du polymère de la couche luminescente (4).
10

10 - Système de détection optique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'énergie de pompage est un faisceau optique (9).

11 - Système de détection optique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la bande d'émission de la couche luminescente (4) est différente de la bande d'absorption de la couche support (3).
15

12 - Système de détection optique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'énergie de pompage est électronique, le substrat (2) ou la couche support (3) comprenant un matériau actif électroluminescent.
20

13 – Système de détection optique (1) selon l'une quelconque des revendications 2 à 12, dans lequel l'énergie de pompe est au voisinage supérieur du seuil laser, de sorte qu'une quantité donnée d'analytes adsorbés sur la couche luminescente (4) suffise à éteindre l'émission stimulée de celle-ci et à couper l'effet laser.
25

14 – Procédé de détection de traces d'espèces chimiques par un système de détection optique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend des étapes consistant à :
30 - positionner le système dans une atmosphère susceptible de comprendre des analytes à détecter,

- équiper éventuellement le système (1) de moyens de filtrage, par exemple d'au moins un filtre moléculaire,
- soumettre le système (1) à une énergie de pompage,
- enregistrer alors la valeur initiale de l'émission lumineuse de la couche luminescente (4),
- 5 - maintenir le système (1) dans l'atmosphère et mesurer, au-delà d'un délai donné, la valeur finale de l'émission lumineuse de la couche luminescente (4),
- comparer l'écart entre la valeur finale et la valeur initiale de l'émission lumineuse à un seuil, et
- 10 - déclencher un signal de présence de traces d'espèces chimiques en fonction du résultat de la comparaison.

Figure 1 – art antérieur

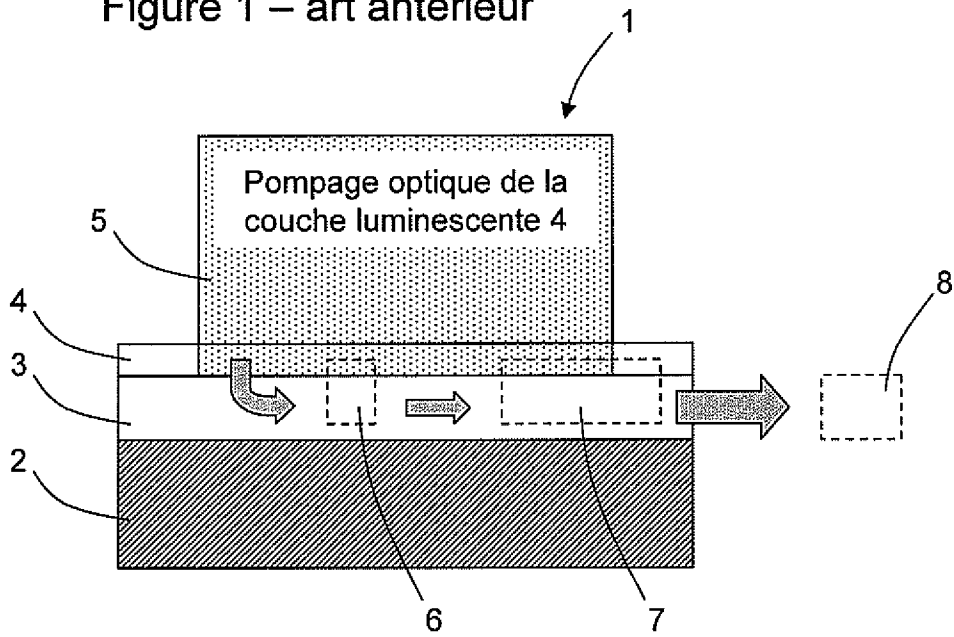


Figure 2

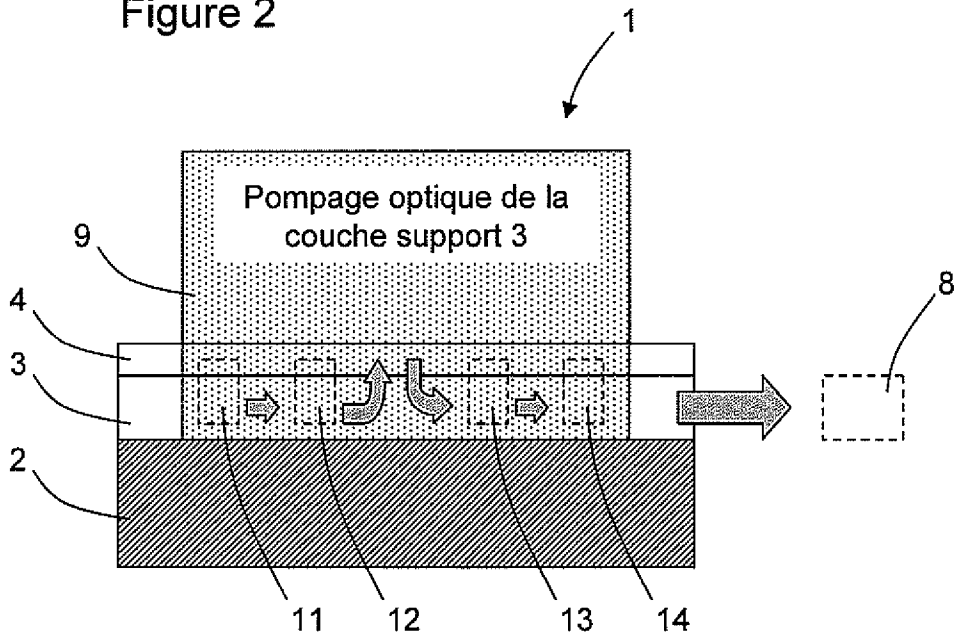


Figure 3

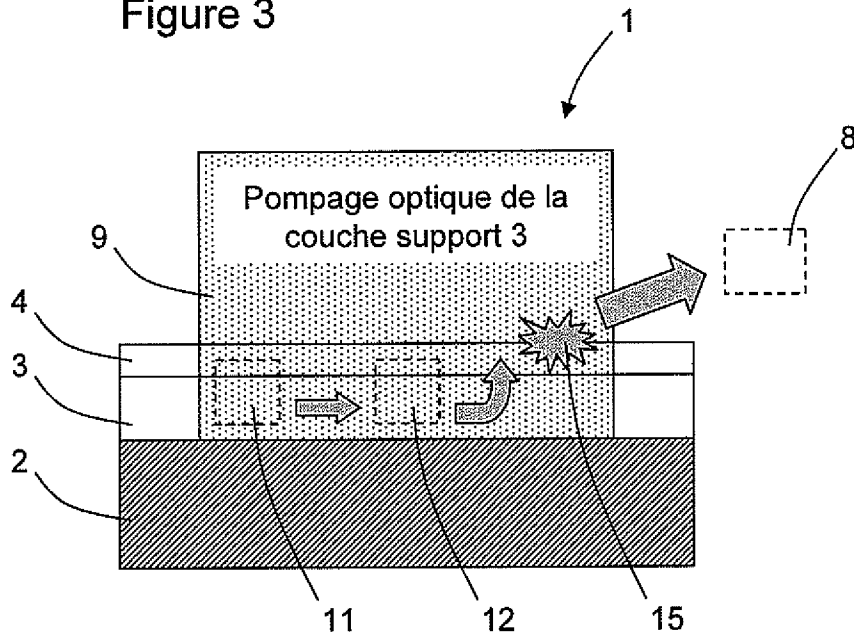
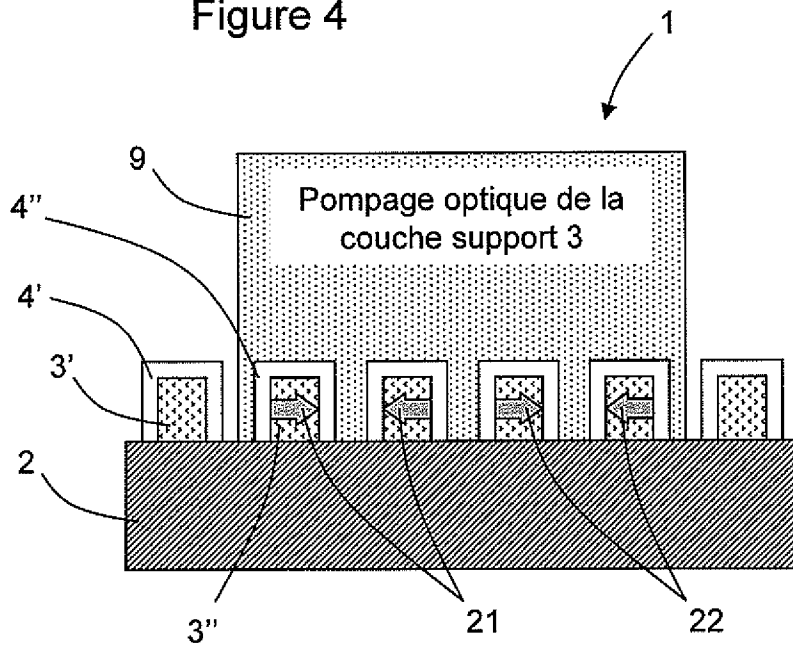


Figure 4



3/4

Figure 5

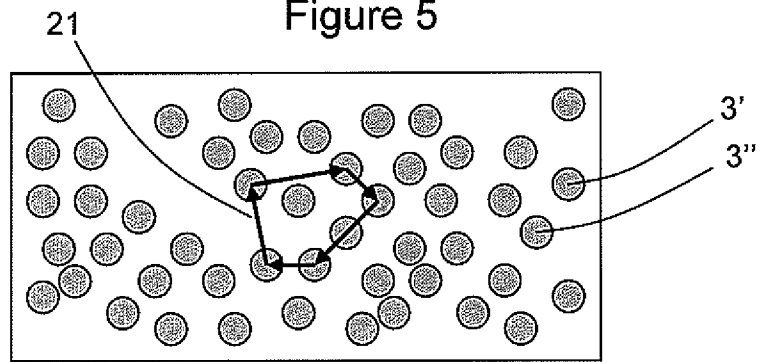


Figure 5'

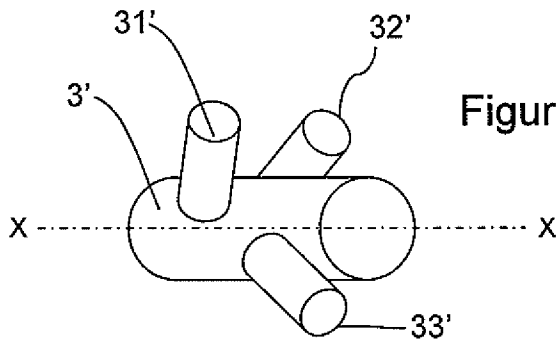


Figure 6

(A)

(B)

