

Thermométrie par photoluminescence à partir d'une sonde thermo-résistive munie d'un microcristal

A. Sayoud^{1,2}, N. Trannoy¹, J-P. Jouart¹, Ph. Grossel¹, M. Diaf², Th. Duvaut¹

¹ Université de Reims Champagne-Ardenne, GRESPI/CATHERM EA4301, Moulin de la Housse, BP1039, 51687 Reims Cedex 2, France

² Université Badji Mokhtar, Laboratoire de Physique des Lasers, de Spectroscopie Optique et d'Opto-électronique, LAPLASO, BP 12, 23000 Annaba, Algérie

* (auteur correspondant : nathalie.trannoy@univ-reims.fr)

Résumé - Les méthodes actuelles de mesure de températures locales souffrent encore aujourd'hui d'un manque de précision et de méthodes d'étalonnage. Nous proposons ici d'étalonner en température une sonde thermique à partir de l'émission fluorescente d'un microcristal fixé en son extrémité. Nous présentons dans cet article le dispositif expérimental que nous avons développé dans ce but ainsi que les premiers résultats obtenus.

Introduction

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de pouvoir déterminer la température locale voire de réaliser une cartographie des variations de température à l'échelle sub-micrométrique. Par exemple, la connaissance du comportement thermique via la connaissance de l'échauffement des micro-composants est vitale en micro-électronique. En microscopie, les méthodes proposées reposent sur différents capteurs tels que le thermocouple, la sonde composite, le thermomètre en nanotube de carbone ou encore la sonde de température luminescente [1]. La mesure et l'imagerie de la température à l'échelle submicroscopique est un sujet délicat car il aborde la notion d'étalonnage, sujet qui demande encore des investigations aujourd'hui [2].

Nous proposons ici la mise au point d'un dispositif de mesure locale de température et d'imagerie à l'échelle sub-micrométrique en couplant 2 techniques, la microscopie thermique à sonde locale (SThM) et la photoluminescence. La sonde thermique utilisée est une sonde thermorésistive en Wollaston dont l'élément thermosensible est en platine rhodié. Un microcristal luminescent est collé à l'extrémité de cette sonde. Nous allons alors évaluer la température de la sonde par 2 voies distinctes, celle obtenue à partir des éléments constitutifs du circuit d'alimentation et des paramètres de la sonde thermique [3] et, celle obtenue à partir des variations d'intensité de la photoluminescence du microcristal induites par son échauffement.

Dans cet article, nous présenterons le dispositif expérimental ainsi que la confrontation des premiers résultats.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'une chaîne d'excitation, d'une chaîne de détection et d'une sonde thermique thermorésistive munie d'un microcristal fluorescent (fig.1). Pour l'expérience, nous utilisons une sonde thermo-résistive en Wollaston classiquement utilisée dans les microscopes thermiques à sonde locale (SThM). Un microcristal de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$ dopé à l'Erbium et Ytterbium est placé à l'extrémité de la sonde sur le filament de Platine-Rhodié à l'aide d'une colle thermoréticulable. Ce cristal luminescent a un spectre d'émission dans le vert lorsqu'il est excité dans le rouge et possède

des raies fines dont les intensités sont sensibles à de petites variations de température. Les raies d'émission de ce cristal sont plus fines que celles que l'on peut obtenir avec un matériau de verre dopé. La sonde est alimentée par un courant continu d'intensité variable de façon à provoquer son échauffement par effet Joule. La mesure de la température de la sonde pourra alors être déduite des caractéristiques de la sonde et des éléments du circuit électrique.

La chaîne d'excitation est réalisée à l'aide d'un laser à colorant accordable pouvant fonctionner à différentes puissances et différentes longueurs d'onde. Le faisceau excitateur est réglé sur une longueur d'onde de 652 nm (rouge) et, est modulé à une fréquence de 7 Hz. Un filtre vert placé entre les deux lentilles de collecte élimine les photons excitateurs diffusés par le microcristal.

La chaîne de détection se compose d'un monochromateur équipé d'un photomultiplicateur et de trois lentilles de focalisation et de collecte. Le signal délivré par le photomultiplicateur est envoyé sur un amplificateur synchrone puis sur un enregistreur. Les réglages des lentilles de focalisation et de collecte permettent d'optimiser l'émission verte du microcristal.

La sonde thermique munie du microcristal fluorescent est positionnée sur une tourelle à 4 degrés de liberté. Des réglages fins portant sur la position du microcristal et sur la longueur d'onde d'excitation sont également effectués.

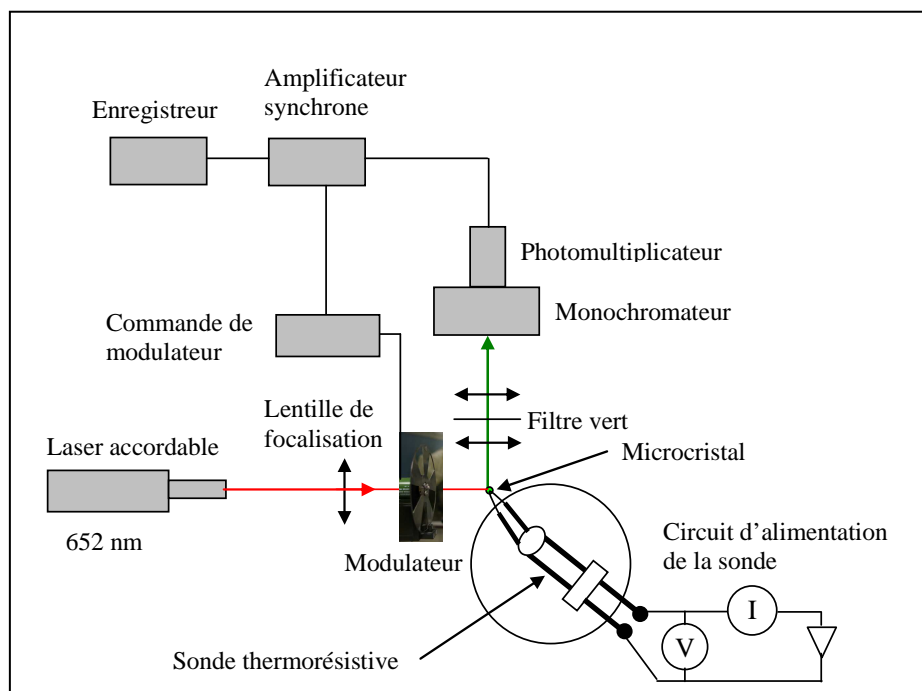


Figure 1 : Dispositif expérimental

3. Résultats

3.1. Détermination de la température d'un cristal dopé par photoluminescence

Nos expériences ont été effectuées sur des microcristaux fluorescents d'environ 8 et 25 μm provenant d'un matériau transparent de $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2: \text{Er}^{3+}(4\%)-\text{Yb}^{3+}(6\%)$ synthétisé dans notre laboratoire par la méthode de Bridgman [4]. La première étape consiste à vérifier si le

spectre d'émission du cristal en dimension microscopique est semblable à celui du cristal lorsqu'il est de dimension macroscopique. Pour cela, nous utilisons une plaque cristalline rectangulaire d'épaisseur 0,3 mm issue de ce matériau. Pour s'assurer que la loi de Boltzmann puisse être appliquée pour déterminer la température du matériau, nous plaçons cette plaque cristalline dans une chaufferette dont la température est mesurée par un thermocouple. Cette chaufferette est munie d'une petite ouverture à travers laquelle le faisceau laser atteint le bord du cristal. Le contact thermique est tel que le cristal est à la température de la chaufferette.

Le spectre de la fluorescence verte émise par les ions erbium du cristal (fig.2) et du microcristal (fig.3) excités dans le mode anti-Stokes (fig.4) par le laser à colorant fonctionnant à une longueur d'onde de 652 nm se compose de trois raies fines bien distinctes localisées à 522, 540 et 549 nm. Par rapport au niveau fondamental des ions Er^{3+} , les positions énergétiques respectives des niveaux émetteurs de ces trois raies sont 19130, 18500 et 18380 cm^{-1} . L'effet de la température sur l'intensité de l'émission verte des ions Er^{3+} excités à 652 nm est particulièrement clair (fig.2). Quand la température augmente de 20 à 110 °C (par souci de clarté, ne sont représentés sur la figure 2 que les spectres de 21 à 80°C), les intensités d'émission à 540 et 549 nm diminuent de façon appréciable, alors que l'intensité d'émission à 522 nm augmente un peu. Le comportement en température du microcristal est similaire à celui du cristal.

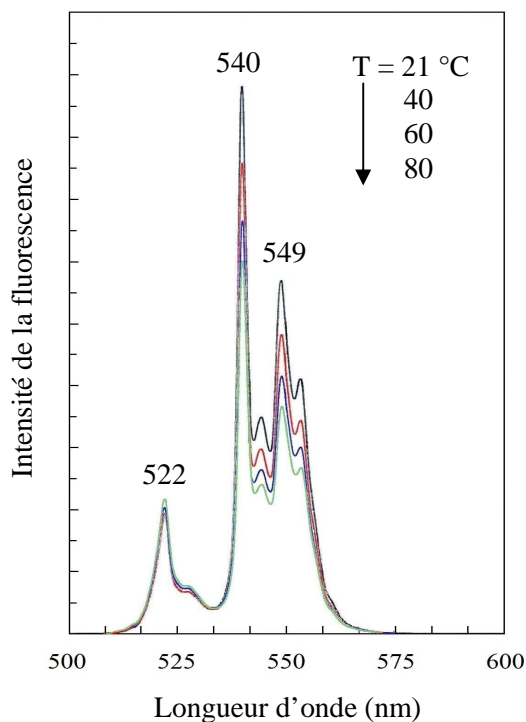


Figure 2: Evolution du spectre d'émission du cristal en fonction de sa température.

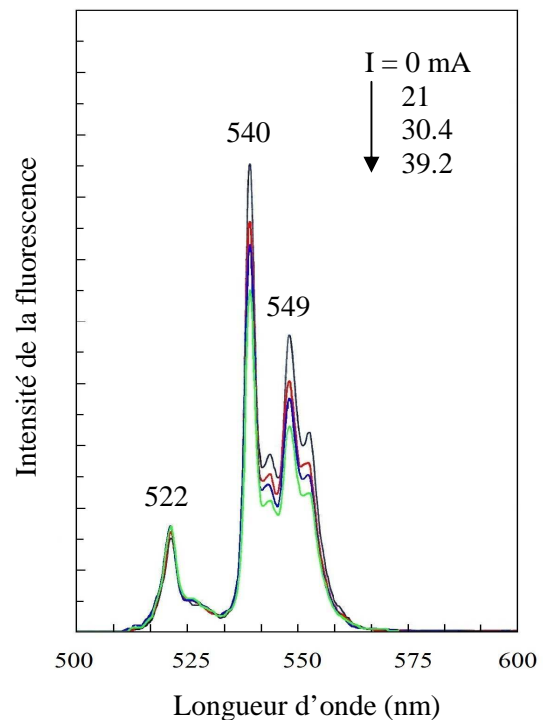


Figure 3 : Evolution du spectre d'émission du microcristal pour différentes valeurs du courant électrique parcourant la sonde et produisant un échauffement.

Comme la loi de Boltzmann le prévoit, nous constatons que les valeurs logarithmiques du rapport des intensités varient linéairement avec l'inverse de la température (fig.5). La pente de ces droites correspond à $\Delta E/k$, où $k = 0,6951 K^{-1}cm^{-1}$ est la constante de Boltzmann et ΔE la différence d'énergie entre les niveaux émetteurs. Les données expérimentales $[\ln(I_{540}/I_{522})$ et

$\ln(I_{549}/I_{522})$ en fonction de $1/T$ sont représentées par des droites dont les pentes respectives sont 908 et 1089,5 K, correspondant à des écarts énergétiques entre les niveaux émetteurs de 631 et 757 cm^{-1} en très bon accord avec les résultats de la spectroscopie : 630 cm^{-1} (= 19130-18500) et 750 cm^{-1} (= 19130-18380).

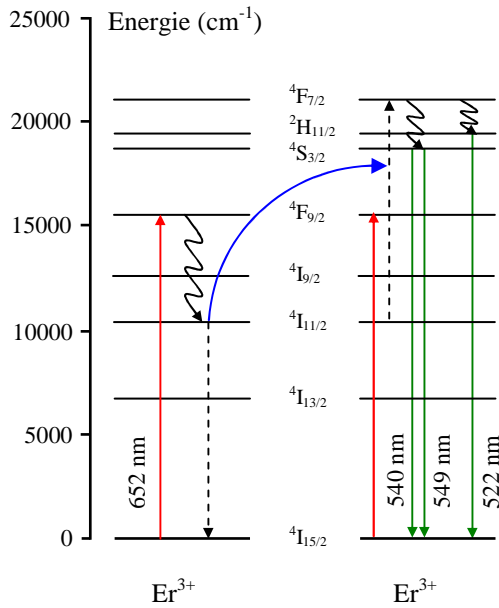


Figure 4 : Mécanisme d'excitation de l'émission verte (522, 540 et 549 nm) des ions Er^{3+} excités à 652 nm.

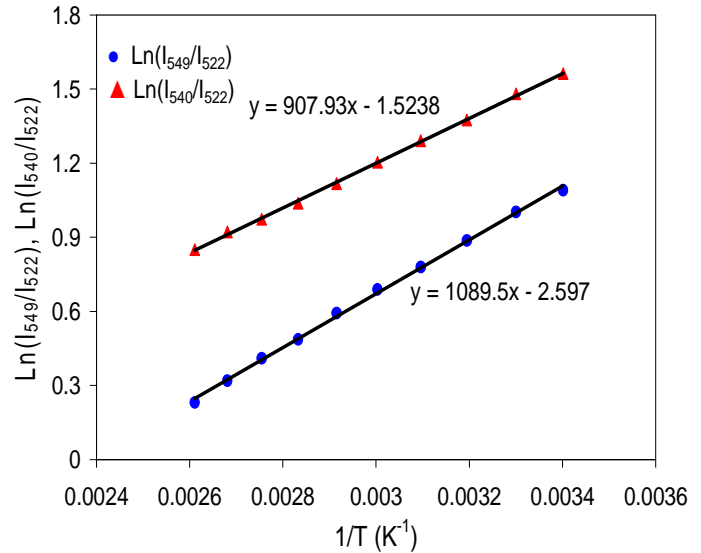


Figure 5 : Vérification de la loi de Boltzmann pour les intensités d'émission à 522, 540 et 549 nm.

La loi de Boltzmann peut donc, à présent, être appliquée au microcristal soumis à une excitation laser pour déterminer sa température.

Les relations utilisées sont les suivantes [5] :

$$I_{522}/I_{549} = C \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

et
$$I_{522}/I_{540} = C' \exp(-\Delta E'/kT') \quad (2)$$

où $\Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$.

Les constantes expérimentales C et C' sont déterminées en considérant que l'échauffement du microcristal dû aux transitions multiphonons consécutives à l'excitation résonante des ions Er^{3+} est négligeable à basse puissance. Ceci est vérifié pour des puissances laser inférieures à 5 mW comme on le constate sur la figure 6 représentant ΔT et $\Delta T'$ les élévations de température par rapport à la température ambiante en fonction de la puissance laser incidente sur le cristal. La puissance de travail a donc été fixée à 4.5 mW.

Une fois cette puissance laser fixée, nous pouvons estimer les températures d'échauffement du microcristal, à partir des deux rapports des intensités mesurées (I_{522}/I_{549}) et (I_{522}/I_{540}) comme précédemment, lorsque la sonde est chauffée par effet Joule. Les résultats sont représentés dans la figure 7 en fonction de l'intensité du courant électrique parcourant la sonde thermo-résistive. La moyenne entre les 2 températures d'échauffement ΔT et $\Delta T'$ est retranscrite dans la colonne 1 du tableau 1 pour comparaison.

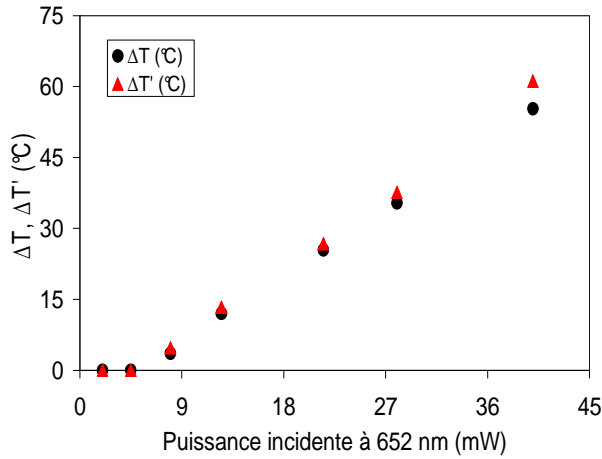


Figure 6 : Variation de la température d'échauffement du microcristal en fonction de la puissance laser incidente.

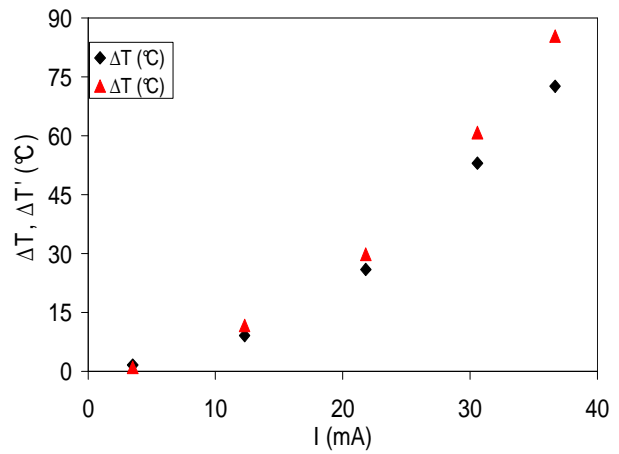


Figure 7 : Variation de la température d'échauffement du microcristal de 25 μm en fonction du courant électrique parcourant la sonde (à $P_{laser} = 4.5mW$).

3.2. Comparaison des températures du cristal dopé avec celles de la sonde thermique

La sonde est parcourue par un courant d'intensité variable afin de provoquer par effet Joule un échauffement progressif. En déterminant la résistance électrique de la sonde à partir des éléments du circuit électrique, nous pouvons déterminer sa température en utilisant la loi de sensibilité en température de la résistance électrique du filament de Pt/Rh à la température T :

$$R = R_0 (1 + \alpha (T_{Pt/Rh} - T_0)) \quad (3)$$

Où R_0 est la résistance électrique à la température ambiante T_0 et, α est le coefficient en sensibilité $\alpha = 0.00191 \text{ K}^{-1}$. La température de la sonde correspond à celle du filament thermo-résistif en Pt/Rh moyennée sur toute sa longueur : $T_{Pt/Rh}$. Les résultats des températures d'échauffement ($T_{Pt/Rh} - T_0$) sont donnés dans la colonne 2 du tableau 1.

Mais le cristal se situe à l'extrémité de la sonde, il faut alors déterminer la température à l'extrémité du filament. Pour cela, nous avons utilisé une modélisation thermique afin d'obtenir la répartition en température dans le filament de Pt/Rh à partir de sa température moyenne $T_{Pt/Rh}$ [3,6,7]. Les résultats sont retranscrits dans la colonne 3 du tableau 1.

| | 1 ($\Delta T + \Delta T'$) / 2 du microcristal | 2 $\Delta T_{Pt/Rh}$ (sonde) | 3 ΔT_{apex} à l'extrémité de la sonde | 4 ΔT_d à 7.5 μm de l'extrémité de la sonde |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| I_{sonde} <i>mA</i> | o | o | o | o |
| 12.3 | 10.4 | 2.2 | 11.8 | 7.5 |
| 21.8 | 27.9 | 12.9 | 38.4 | 24.4 |
| 30.6 | 56.9 | 37.9 | 79.5 | 50.5 |
| 36.7 | 79 | 63.6 | 120 | 76 |

Tableau 1 : Comparaison des élévations de températures du microcristal mesurées par photoluminescence (1), de la sonde (2), à l'extrémité de la sonde obtenues par modélisation (3) et à une distance de 7,5 μm de cette extrémité obtenues par modélisation (4).

Par comparaison des températures du microcristal obtenues par photoluminescence et de celles à l'extrémité de la sonde, on peut constater des températures nettement supérieures à celles du microcristal pour les trois dernières valeurs de courant. Or, compte tenu de la taille du microcristal (25 μm), on peut supposer que celui-ci ne soit pas à la température de l'extrémité de la sonde mais à une température plus faible.

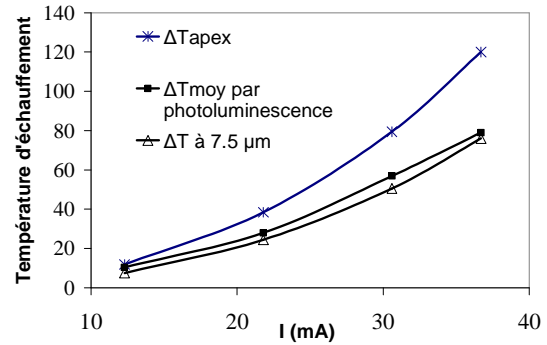


Figure 8 : Comparaison des températures issues du tableau 1 (colonnes 1,3,4).

En considérant la température à une distance de 7,5 μm de la surface du filament correspondant à la position du centre du microcristal, nous obtenons une évolution semblable à celle du microcristal (figure 8) avec des valeurs proches (colonne 4 du tableau 1).

4. Conclusion

A l'issue de cette première approche, nous avons pu obtenir, à partir des mesures d'intensités de la photoluminescence d'un microcristal et en appliquant la loi de Boltzmann, la température de celui-ci pour différents échauffements. Par comparaison des résultats avec ceux obtenus par modélisation et à partir des caractéristiques de la sonde thermique, nous avons montré que la température du microcristal est non seulement proche de la température locale située à proximité de l'extrémité de la sonde mais également suit la même évolution. Ceci montre qu'il sera possible d'étalonner une sonde thermique à partir de la photoluminescence. Nous allons poursuivre ce travail dans ce sens.

Références

- [1] L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot, Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe, *Appl. Phys. Lett.* 87, 184105 (2005)
- [2] E. Saïdi, B. Samson, L. Aigouy, S. Volz, P. Löw, C. Bergaud, M. Mortier, Scanning thermal imaging by near-field fluorescence spectroscopy, *Nanotechnology* 20, 115703 (2009)
- [3] O. Raphaël, Ph. Grossel, N. Trannoy, Th. Duvaut, F. Depasse, Caractérisation des propriétés thermo-physiques d'une microsonde thermo-résistive en microscopie thermique à sonde locale, *Actes de Congrès SFT 2007*, 787-792 (2007)
- [4] J.P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary, Energy transfer upconversion in $\text{CdF}_2:\text{Er}^{3+}$ and $\text{Sr}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2:\text{Er}^{3+}$ *J. Lumin.* 29, 261-274 (1984)
- [5] Z. Chouahda, J-P. Jouart, Th. Duvaut, M. Diaf, The use of the green emission in Er^{3+} -doped CaF_2 crystals for thermometry application, *J. Phys.: Condens. Matter* 21 (2009) 245504
- [6] N. Trannoy, Ph. Grossel, Thermal multilayer with recursive method, *Proc. du Congrès Eurotherm 'Advanced Concepts and Techniques in Thermal Modelling'*, Elsevier (Mons, 1997).
- [7] O. Raphaël, N. Trannoy, Th. Duvaut, F. Depasse, Ph. Grossel, Microscopie thermique à sonde locale en mode alternatif : Mise en évidence d'un phénomène d'interférences d'ondes de diffusion thermique, *SFT 2006*, vol. 14, Elsevier, pp. 689-694 (2006)

Remerciements

Nous remercions sincèrement Lionel Aigouy pour le temps qu'il nous a consacré et pour nos discussions fructueuses. Nous remercions Benoit Jarlot et Didier Caron pour leur aide technique.