

# Thermométrie aux microéchelles : couplage d'une sonde thermorésistive et d'un microcristal fluorescent.

Gary DEGLIAME<sup>1\*</sup>, Nathalie TRANNOY<sup>1\*</sup>, Jean-Pierre JOUART<sup>1</sup>, Madjid DIAF<sup>2</sup>, Thierry DUVAUT<sup>1</sup>, Didier CARON<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Université de Reims Champagne-Ardenne, GRESPI/CATHERM, EA4694, Moulin de la Housse - 51687 Reims Cedex 2

<sup>2</sup>Université Badji Mokhtar Annaba, LAPLASO, 23000 Annaba, Algérie

\*(Contacts : [gary.degliame@univ-reims.fr](mailto:gary.degliame@univ-reims.fr), [nathalie.trannoy@univ-reims.fr](mailto:nathalie.trannoy@univ-reims.fr))

**Résumé** – Ces travaux s'inscrivent dans le cadre du développement d'une sonde thermo-résistive couplée à un microcristal codopé à l'erbium – ytterbium. Nous présentons brièvement la théorie de la mesure de la température à partir de la luminescence des terres rares ainsi que le dispositif expérimental. Enfin nous faisons état de nos résultats sur l'étude de constantes expérimentales liées aux cristaux dopés à l'erbium - ytterbium permettant la mesure de la température par photoluminescence.

## 1. Introduction

Pour beaucoup d'application il est nécessaire de déterminer la température locale et de cartographier la température aux échelles submicrométriques. La connaissance du comportement thermique, via l'échauffement de microcomposant ou la température de phénomène biologique intracellulaire est importante pour l'industrie de la microélectronique et le domaine médical. La détermination de la température avec une haute résolution spatiale est essentielle compte tenu de la réduction en taille des microcomposants étudiés ou encore des phénomènes biologiques à observer. Pour parvenir à cette détermination, les techniques de microscopie thermique à sonde locale reposent sur l'utilisation de différents capteurs comme le thermocouple, la sonde composite, le thermomètre à nanotube de carbone ou encore la sonde de température luminescente [1, 2, 3, 4, 5]. Mais l'évaluation de la température reste un sujet délicat car elle nécessite une phase d'étalonnage.

Pour répondre à cette problématique, nous proposons de coupler une sonde thermique, de type thermorésistive, avec un cristal photoluminescent dont l'intensité des raies de luminescence est sensible à la température. La sonde utilisée est une sonde thermorésistive en Wollaston couramment utilisée en microscopie thermique à sonde locale. La photoluminescence de ce cristal a la particularité de posséder des raies très fines et de faire apparaître des informations spectrales non exploitées dans la littérature [6, 7, 8]. Cette méthode nous permettrait de corréler les informations obtenues à partir du circuit électrique de la sonde et celles obtenues par la luminescence du microcristal.

Après avoir présenté le dispositif expérimental nous exposerons la méthode du rapport des intensités de fluorescence que nous avons utilisé pour plusieurs cristaux de tailles différentes et nous discuterons de ces résultats.

## 2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'un système de détection permettant l'acquisition rapide de spectre, d'une excitation laser à 652 nm et d'une sonde thermique munie d'un microcristal fluorescent en extrémité de pointe (fig.1). Pour l'expérience, nous utilisons une sonde thermo-résistive en Wollaston classiquement utilisée dans les SThM. Un microcristal de  $\text{Cd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{F}_2$  dopé à l' $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$  est placé sur le filament de Platine-Rhodié de la sonde à l'aide d'une colle thermo-réticulable. Ce cristal luminescent a un spectre d'émission dans le vert lorsqu'il est excité à 652nm et possède des raies fines dont les intensités sont sensibles à de petites variations de la 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 chaîne d'excitation est réalisée à l'aide d'une diode laser émettant à 652nm et avec une puissance de 4.7mW. Cette puissance est utilisée car il a été montré qu'avec une puissance supérieure à 10mW les cristaux massifs s'échauffent [9]. La collecte des photons de fluorescence se fait par fibre optique. Un filtre vert placé entre deux fibres optiques consécutives à l'entrée du spectromètre permet l'élimination des photons excitateurs. La sonde est positionnée sur un support à quatre degrés de liberté.

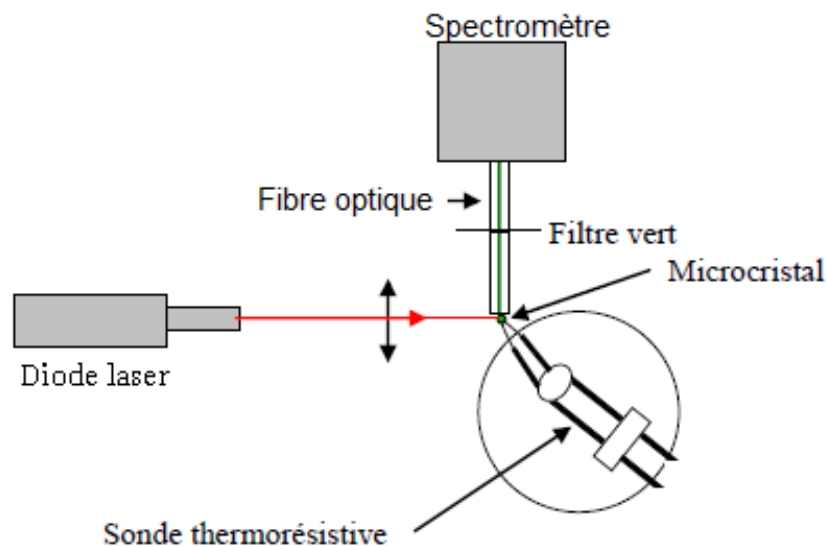


Figure 1 : Dispositif expérimental.

## 3. Mesure de la température par photoluminescence

Nos expériences ont été effectuées sur des microcristaux fluorescents d'un diamètre de 20 et 30 micromètres 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 [10] puis réduit en microfragments.

Le mécanisme d'excitation des ions erbium est présenté par la figure 2. Les niveaux  $^2\text{H}_{11/2}$  et  $^4\text{S}_{3/2}$  sont appelés niveaux fluorescents et sont peuplés par l'absorption de deux photons successifs. Un premier photon permet de peupler dans un premier temps par absorption

résonnante le niveau  $^4F_{9/2}$  qui se dépeuple par désexcitation rapide, non-radiative, vers le niveau  $^4I_{11/2}$ . Le niveau excité est métastable et a une grande durée de vie variant entre 1 et 10ms pour les ions erbium [11]. On appelle ce niveau, niveau réservoir. Si un second ion erbium voisin est dans le même état excité via le même mécanisme, un transfert d'énergie peut avoir lieu entre les deux ions. Le niveau  $^4F_{7/2}$  d'un des ions se peuple et l'autre ion retourne au fondamental. S'en suit alors une relaxation sur les niveaux fluorescents  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$ . La transition de ces deux niveaux vers le niveau fondamental produit des photons dans le visible avec les longueurs d'onde 522, 540 et 549 nm.

Le couplage thermique qui lie les niveaux  $^4S_{3/2}$  et  $^2H_{11/2}$  a été confirmé expérimentalement dans les fibres de silice dopées erbium [12]. Cette mise en évidence consiste en une étude du spectre d'émission verte sous excitation sélective de chacun des deux niveaux  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$ , ainsi qu'en la mesure de leurs durées de vie. Comme la valeur du gap entre ces deux niveaux est faible, la population des deux niveaux peut être supposée en équilibre thermodynamique et par conséquent obéit à la loi de Boltzmann. Depuis la démonstration du couplage thermique des niveaux  $^2H_{11/2}$  et  $^4S_{3/2}$  de l' $Er^{3+}$  et la mise au point des techniques de rapport d'intensité [13], la mesure de température par la luminescence des matériaux dopés à l'erbium est devenue un thème de recherche important car elle permet une mesure de la température très fine et a l'avantage d'être sans contact. Le niveau  $^4S_{3/2}$  étant divisé en deux sous-niveaux Stark, nous utilisons la luminescence de ces sous-niveaux (540 et 549nm) pour faire le rapport avec le niveau  $^2H_{11/2}$  (522 nm) et avoir deux températures (T et T') à des fins de vérification alors que dans la littérature la luminescence du niveau  $^4S_{3/2}$  est intégrée sur une large bande comprenant ainsi les deux sous-niveaux Stark.

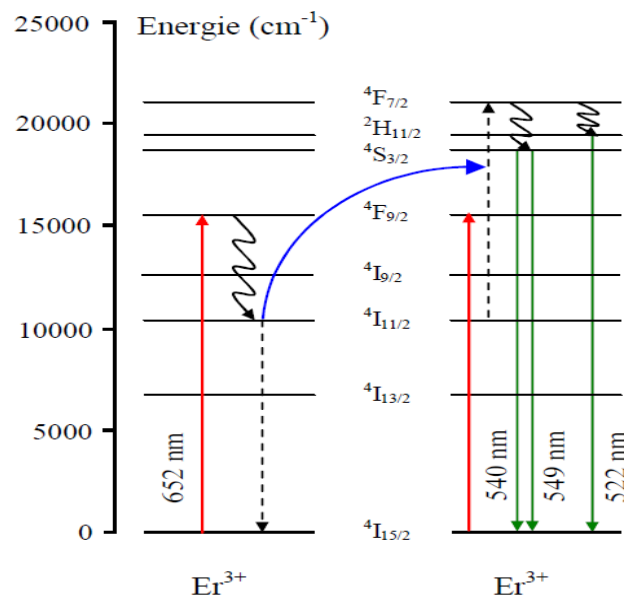


Figure 2 : Mécanisme d'excitation de l'émission verte (522, 540 et 549 nm) des ions  $Er^{3+}$  excités à 652 nm.

Un cristal massif de 0.3mm d'épaisseur a été placé en contact avec une chaufferette afin d'étudier le logarithme des rapports d'intensités en fonction de la température (figure 3)

[14]. On constate la linéarité entre le logarithme du rapport d'intensité et l'inverse de la température tel que :

$$\ln(I_{522}/I_{549}) = -A/T + B \quad (1)$$

et

$$\ln(I_{522}/I_{540}) = -A'/T' + B' \quad (2)$$

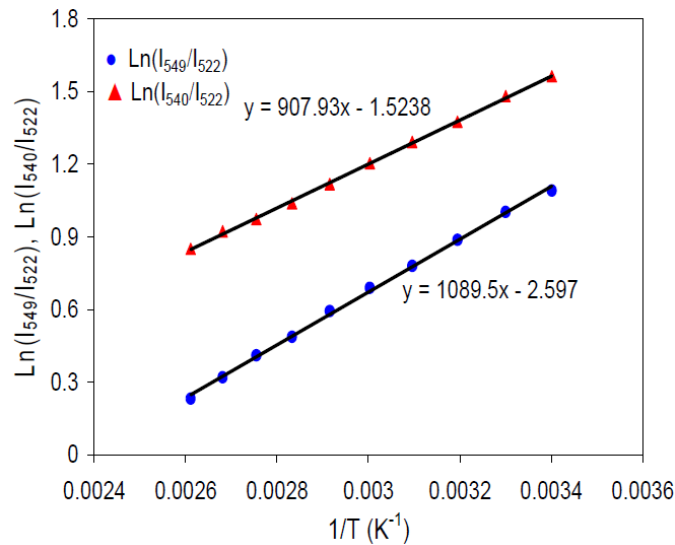


Figure 3 : Vérification de la loi de Boltzmann pour les intensités d'émission à 522, 540 et 549 nm.

En identifiant A et A' comme étant  $\Delta E/k$  et  $\Delta E'/k$ , respectivement les gaps entre les niveaux émetteurs divisés par la constante de Boltzmann, nous pouvons identifier l'énergie de séparation des niveaux d'énergie, appliquer la loi de Boltzmann et la méthode RIF afin de déterminer la température des cristaux.

Les relations utilisées sont les suivantes [13] :

$$I_{522}/I_{549} = C \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

et

$$I_{522}/I_{540} = C' \exp(-\Delta E'/kT') \quad (4)$$

Où  $C=e^B$  et  $C'=e^{B'}$ . Avec  $\Delta E = 750 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta E' = 630 \text{ cm}^{-1}$ [15]

Les constantes expérimentales C et C' sont déterminées à une puissance laser inférieure à 5mW en considérant T et T' égales et à température ambiante.

Les figures 4 et 5 représentent l'évolution de T et T' d'un microcristal d'un diamètre de 25 $\mu\text{m}$  chauffé par deux voies distinctes : en augmentant la puissance laser (figure 4), en augmentant le courant au sein de la sonde de Wollaston (figure 5).  $\Delta T = T - T_{\text{amb}}$  et  $\Delta T' = T' - T_{\text{amb}}$ ;  $T_{\text{amb}}$  étant la température ambiante.

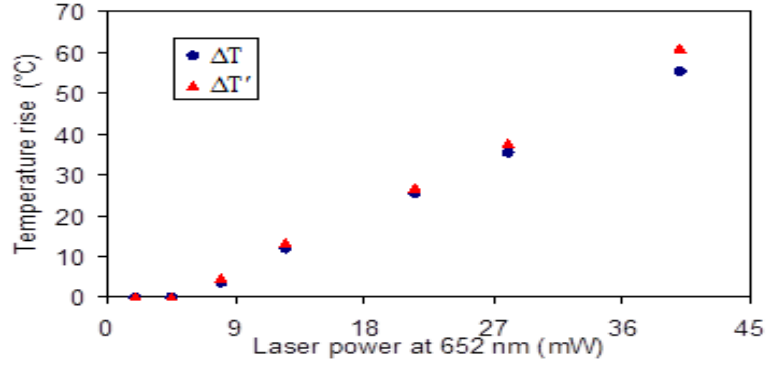


Figure 4 : Elévation en température du microcristal de 25 $\mu$ m avec l'augmentation de la puissance laser, calculée par les rapports d'intensités 522/549 et 522/540 [14].

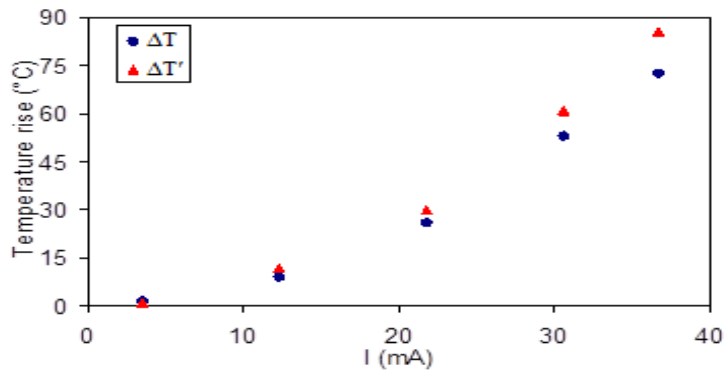


Figure 5 : Elévation en température du microcristal de 25 $\mu$ m avec l'augmentation du courant dans la sonde, calculée par les rapports d'intensités 522/549 et 522/540 [14].

On constate une nette différence des températures T et T'. Ce phénomène n'a jamais été mentionné dans la littérature [6, 7, 8]. Cet écart montre que dans l'application de la technique RIF, la loi de Boltzmann n'est pas suffisante et que d'autres phénomènes sont à prendre en compte.

#### 4. Etude sur les constantes C et C'

Pour approfondir ce sujet nous avons commencé par l'étude du calcul des constantes C et C' à basse puissance laser sans échauffement extérieur en considérant T et T' égales.

A  $P_{\text{laser}}=4.7\text{mW}$ , nous considérons  $T=T'=T_{\text{amb}}$  :

$$C = I_{522}/I_{549} \exp(+\Delta E/kT_{\text{amb}}) \quad (5)$$

et 
$$C' = I_{522}/I_{540} \exp(+\Delta E/kT_{\text{amb}}) \quad (6)$$

C et C' sont des constantes déterminées expérimentalement pour chaque cristal étudié. C et C' sont le produit de constantes intrinsèques si l'on néglige les effets de réabsorption [12, 13]:

$$C = \frac{g_2 \sigma_2 \omega_{2j}}{g_1 \sigma_1 \omega_{1j}} \quad (7)$$

Où  $g_i$  est la dégénérescence du niveau  $i$ ,  $\sigma_i$  la section efficace d'émission et  $\omega_{ij}$  est la fréquence angulaire des transitions de fluorescence. Nous avons en effet constaté que le calcul des constantes  $C$  et  $C'$  est nécessaire avec chaque nouveau cristal lorsque la taille diffère. Nous avons mesuré les constantes  $C$  et  $C'$  de deux microcristaux proche en taille, respectivement  $20\mu\text{m}$  et  $30\mu\text{m}$  de diamètre, à partir des spectres obtenus et présentés dans les figures 6 et 7.

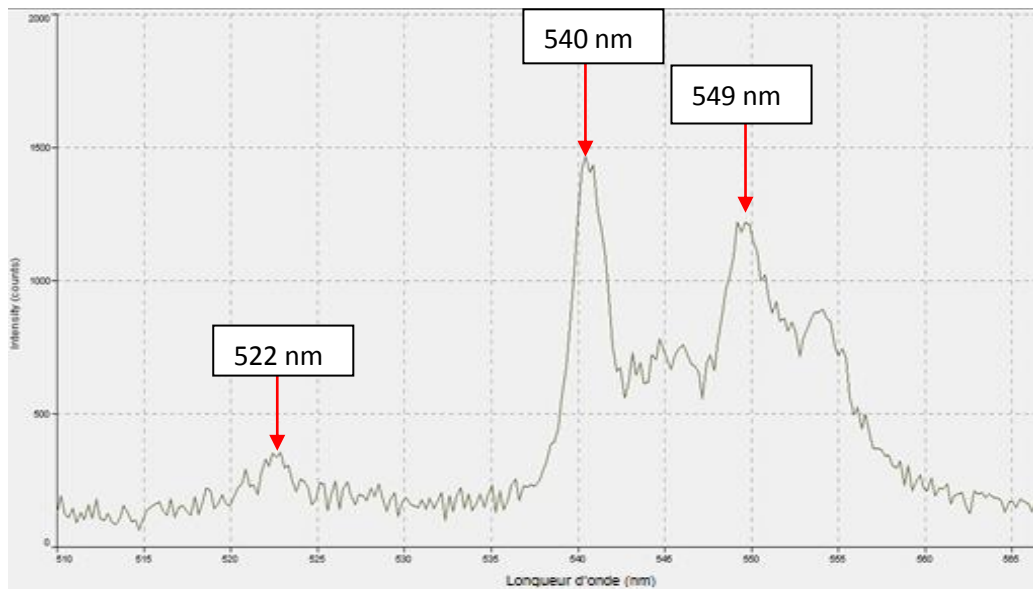


Figure 6 : Spectre de la fluorescence verte d'un microcristal de  $20\mu\text{m}$  sous excitation laser à  $652\text{ nm}$  à  $P_{\text{laser}}=4.7\text{mW}$  non modulé.

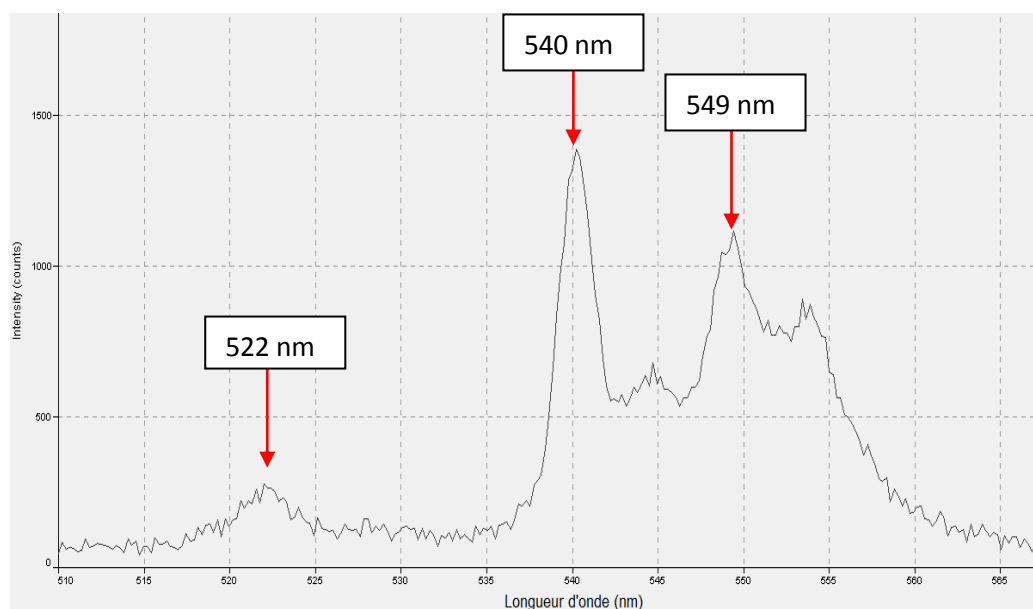


Figure 7 : Spectre de la fluorescence verte d'un microcristal de  $30\mu\text{m}$  sous excitation laser aux  $652\text{ nm}$  à  $P_{\text{laser}}=4.7\text{mW}$  non modulé.

Le tableau 1 reporte les résultats en fonction de la taille du microcristal calculés à température ambiante et les constantes du cristal d'épaisseur 1,91 mm déterminées de la même manière. Les incertitudes notées résultent de l'erreur liée au fond continu du spectre.

Epaisseur cristal/taille du microcristal ( $\mu\text{m}$ )	2000	30	20
$\text{Ln}(C)$	$1,837 \pm 0,031$	$2,284 \pm 0,004$	$2,390 \pm 0,037$
$\text{Ln}(C')$	$1,092 \pm 0,021$	$1,478 \pm 0,027$	$1,617 \pm 0,023$

Tableau 1 : Valeurs de  $C$  et  $C'$  en fonction de la taille du microcristal ou de l'épaisseur du cristal massif.

Les variations entre ces constantes expérimentales incitent à penser qu'un paramètre dans la réduction en taille s'ajoute à la dégénérescence, à la section efficace et à la fréquence angulaire de transition de fluorescence. Ceci peut être dû à un échauffement du microcristal malgré la faible puissance du laser ou à un phénomène surfacique dû à la diminution en taille. Ceci peut-être lié aussi à la méthode d'obtention des microcristaux : la fragmentation pourrait favoriser les réflexions internes et donc augmenterait la probabilité de réabsorption de la luminescence : ceci rendrait donc insuffisant le calcul théorique de  $C$  et  $C'$  couramment utilisé dans la littérature [12, 13, 16].

## Conclusion

Par ces mesures de photoluminescence sur cristaux massifs et microcristaux de différentes tailles, nous pouvons déterminer la température du cristal en utilisant les deux sous-niveaux Stark du niveau  $^4S_{3/2}$  ( $T$  et  $T'$ ). Nous avons montré que les valeurs de  $T$  et  $T'$  diffèrent lorsque la température du cristal augmente ce qui n'est pas retranscrit par la première approximation de la loi de Boltzmann. Nous nous sommes alors intéressés plus particulièrement aux constantes  $C$  et  $C'$  déterminées expérimentalement. Nous avons montré que ces constantes étaient influencées par la taille du cristal. A notre connaissance cet effet n'a jamais été discuté et montré dans la littérature. Quant est-il des cristaux de taille nanométrique? Nous travaillons dans ce sens pour répondre à cette question.

## Références

- [1] L. Aigouy, G Tessier, M. Mortier and B. Charlot, *Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe*, *Appl. Phys. Lett.* 87, 184105 (2005)
- [2] C.C. Williams and H.K. Wickramasinghe, Scanning thermal profiler, *Appl. Phys. Lett.* 49, 1587 (1986)
- [3] A. Majumdar, J. P. Carrejo, and J. Lai, Thermal imaging using the atomic force microscope, *Appl. Phys. Lett.* 62, 2501 (1993)
- [4] Stéphane Lefèvre and Sebastian Volz,  $3\omega$ -scanning thermal microscope, *Rev. of Sci. Inst.* 76, 033701 (2005)
- [5] A. Hammiche, M. Reading, H.M. Pollock, M. Song, and D.J. Hourston, Localized thermal analysis using a miniaturized resistive probe, *Rev. of Sci. Inst.* 67, 4268 (1996)
- [6] D. Jaque *et al*, Fluorescent nano-particles for multi-photon thermal sensing, *Journal of Luminescence* 133 (2013) 249-253
- [7] K. Wu, J. Cui, X. Kong and Y. Wang, Temperature dependent upconversion luminescence of Yb/Er codoped NaYF<sub>4</sub> nanocrystals, *Journal of Applied Physics*, 110, (2011) 053510
- [8] S.F. Leon-Luis, U.R. Rodriguez-Mendoza, E. Lalla and V. Lavin, Temperature sensor based on the Er<sup>3+</sup> green upconverted emission in a fluorotellurite glass, *Sensor and Actuators B*, 158 (2011) 208-213
- [9] Z. Chouahda, J-P. Jouart, Th. Duvaut and M. Diaf, The use of the green emission in Er<sup>3+</sup>-doped CaF<sub>2</sub> crystals for thermometry application, *J. Phys.: Condens. Matter*, 21, (2009) 245504
- [10] J.P. Jouart, C. Bissieux, G. Mary, Energy transfer upconversion in CdF<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> and Sr<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>F<sub>2</sub>:Er<sup>3+</sup> *J. Lumin.*, 29, (1984) 261-274
- [11] R. Scheps, Upconversion laser process, *Prog. Quant. Electr.*, 20, (1996) 271
- [12] E. Maurice *et al*, Thermalization effects between upper levels of green fluorescence in Er-doped silica fibers, *Optics Letters*, 19, Issue 13, (1994) 990-992
- [13] S.A. Wade, S.F. Collins, G.W. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *Journal of Applied Physics*, 94, n°8, (2003) 4743-4754
- [14] A. Sayoud, J.P. Jouart, N. Trannoy, M. Diaf, T. Duvaut, Temperature measurements inside an Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped fluoride crystal heated by a NIR laser diode and probed by red-to-green upconversion, *Journal of Luminescence*, 132 (2012) 566-569
- [15] Z. Chouahda, Thèse de doctorat: Etude expérimentale et théorique de l'échauffement induit par excitation optique des ions erbium trivalent dilués dans des matériaux cristallins transparents de la famille des fluorures, Université de Reims, France
- [16] L. Liu, Y. Chen, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Wang, Improved optical thermometry in Er<sup>3+</sup>: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocrystals by re-calcination, *Optics Communications*, 309, (2013) 90-94